PYROGENE REAKTIONEN IN DER HOCHSPANNUNGS-FLAMME.

— Mit 2 Tafeln. —

AUGUST GEITZ.

Pyrogene Reaktionen

in der Hochspannungsflamme.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde
eines DOKTORS der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

AUGUST GEITZ

aus **Frankfurt a. M.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andr. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: **22. Dezember 1904.**

ACAD. MED. BAY BIBL.

München 1905.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstr. 3.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Untersuchungen ausgeführt wurden, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Versuchsanordnung	3
Experimenteller Teil	5
I Verbrennung des Stickstoffs der Luft zu Stickoxyd	5
Vorversuche	6
Quantitative Versuche	7
Versuche mit Stickoxyd	9
Stickoxydul	11
Versuche mit comprimierter Luft	12
Versuche mit vorgewärmter Luft	13
Versuche mit Luft unter gleichzeitiger Einführung von Wasser (Bildung von Ozon)	14
II. Dissociation und Synthese von Ammoniak	15
A. Dissociation	16
B. Synthese	21
III. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure	23
A. Schwefelwasserstoff	23
B. Schwefeldioxyd	25
a) Schwefeldioxyd	28
b) Schwefeldioxyd + Sauerstoff	30
c) Schwefeldioxyd + Luft	33
IV. Synthese von Cyanwasserstoffsäure	37
Aethylen	37
Acetylen	39
Stickstoff und Acetylen	41
Stickstoff, Acetylen und Wasserstoff	43
Methan	44
Mischgas	46
Kohlenoxyd und Ammoniak	48
V. Ueber die Temperatur der Flamme	50
Anhang	53
Versuchsanordnung	53
I. Aethylalkohol	54
II. Methylalkohol	56
III. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff	59
IV. Wasserdampf	61

Einleitung.

Die Wirkung von Induktionsfunken auf Gase, Gemische derselben und Flüssigkeitsdämpfe ist schon lange bekannt und stellte sich dieselbe im Lauf der Untersuchungen als reine Wärmewirkung heraus. Diese Reaktionen hatten meist nur wissenschaftliches Interesse und zollte man ihnen erst und besonders von Seiten der Technik grössere Aufmerksamkeit, als es gelang den Stickstoff der Luft mittels des Induktionsfunkens, d. h. der durch denselben erzeugten Wärme zu Stickoxyd zu verbrennen, bezw. Salpetersäure aus Luft zu gewinnen.

Im Jahre 1897 brachte Lord Raleigh[1]) eine interessante Veröffentlichung über die Oxydation des Stickstoffs im elektrischen Flammenbogen und ist seit dieser Zeit dieser Gegenstand das Objekt vieler Untersuchungen geworden. Bald wurde der von Lepel[2]) noch verwendete Induktionsfunken verlassen und mit dem rationelleren Flammenbogen gearbeitet. Besonders in Nord-Amerika, wo die grossen und billigen Kraftquellen der Niagarafälle zur Verfügung stehen, ist man der Frage vom technischen Standpunkt aus näher getreten. Bekanntlich hat sich dort eine Gesellschaft, die Atmospheric Products Co. gebildet, um die Darstellung von Salpetersäure, bezw. Nitraten und Nitriten aus Luft nach einem von Bradley und Lovejoy[3]) patentierten Verfahren im grossen Massstab auszuführen.

[1]) Journ. Chem. Soc. 71. 181.

[2]) Ber. 30. 1027.

[3]) Engl. Pat. No. 8230 vom 8. 6. 01 und Amerik. Pat. No. 709687 vom 30. 9. 1902.

Im hiesigen Laboratorium sind seit etwa 2 Jahren von Muthmann und Hofer eingehende Versuche eingeleitet worden, bei denen ich von Anfang an beteiligt war und die ich weiter ausbaute. Dieselben hatten den Zweck, die Erscheinung der Oxydation des Luftstickstoffs in der elektrischen Flamme wissenschaftlich aufzuklären. Ich arbeitete mit einem Wechselstrom von hoher Spannung; die Anlage, sowie Apparatur sind in der Versuchsanordnung, oder bei den einzelnen Abschnitten beschrieben.

Die Vorversuche liessen bald erkennen, dass sich zwischen den Gasen Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxyd, bezw. Stickstoffdioxyd rasch ein stationäres Gleichgewicht einstellt und zwar derart, dass etwa 3% des Luftsauerstoffs zur Bildung von Stickoxyd verbraucht werden. Meine Hauptaufgabe bestand nun darin, diesen Gleichgewichtszustand möglichst genau zu bestimmen, was mir auch verhältnismässig gut gelang, indem ich, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, das erwähnte Gleichgewicht von zwei verschiedenen Seiten einstellte.

Nachdem im Lauf des Studiums der Prozess der Oxydation des Stickstoffs im elektrischen Flammenbogen als Wärmewirkung erkannt wurde, lag der Gedanke nahe, auch andere Körper der hohen Temperatur des Hochspannungslichtbogens auszusetzen und die eintretenden Reaktionen zu studieren.

Mein Augenmerk fiel hier zunächst auf das Ammoniak. Es gelang mir sowohl seine Synthese aus Stickstoff und Wasserstoff, als auch seine Dissociation in seine Componenten und bekam ich mit den Werten:

$$\underset{1{,}3\%}{2\,NH_3} \rightleftarrows \underset{98{,}7\%}{N_2 + 3\,H_2}$$

ein Gleichgewicht, dessen Zahlen tiefer bezw. höher liegen, als die von Berthelot und Deville für den Induktionsfunken aufgestellten, was wohl mit der höheren Temperatur des Lichtbogens in Einklang zu bringen ist.

Schwefelwasserstoff, welchen ich auch untersuchte, wird glatt in seine Componenten gespalten Von einer Gleich-

gewichtseinstellung, die infolge des sich abscheidenden Schwefels compliciert ist, musste daher abgesehen werden.

Etwas grösseres Interesse schenkte ich dem Schwefeldioxyd, das sich sowohl für sich allein, als auch mit Sauerstoff und Luft gemischt der hohen Temperatur der Flamme ausgesetzt in Schwefeltrioxyd überführen lässt. Bei grossem Sauerstoff- bezw. Luftüberschuss liesse sich dieser Prozess bei genügend langsamer Gasgeschwindigkeit fast quantitativ durchführen.

Wie die Versuche mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff, hatte das Studium der schwefeligen Säure auch nur wissenschaftliches Interesse, denn eine Schwefelsäuregewinnung auf diesem Wege wird wohl kaum neben der wohlfeilen Winkler'schen Contakt-Schwefelsäure und vor allem neben dem Bleikammerprozess in seiner modernen technisch vervollkommneten Art konkurrenzfähig sein.

Während die Versuche über die Bildung von Cyanwasserstoffsäure aus Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Stickstoff für eine technische Ausarbeitung nicht ganz aussichtslos erscheinen, dürften die im Anhang niedergelegten Versuche über den Zerfall von Alkoholen, gechlorten Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf nur von wissenschaftlicher Bedeutung sein.

Versuchsanordnung.

Als Stromquelle diente für diese Versuche ein von der A. E. G. Berlin bezogener 1 K. W. Transformator vom Uebersetzungsverhältnis 1 : 200, welcher von einer kleinen Siemens'schen Wechselstrommaschine von 1,5 K. W. Leistung bei 100sekundlichem Polwechsel gespeist wurde. Ein in die Maschinenstromleitung eingeschalteter 14stufiger Widerstand gestattete eine sehr exakte Regulierung des in der Primärwicklung cirkulierenden Stromes, dessen Stärke bei den Versuchen meist in den Grenzen von 15—25 Ampère lag. Die unter den verschiedenen Versuchsbedingungen dabei auftretende Spannung hängt von dem chemischen und physikalischen Zustand des Gases, der Grösse der Funkenstrecke und von der Stromstärke ab. Gemessen wurde nur

die Stromstärke und Spannung im Primärstromkreis; die an den Sekundärklemmen auftretende Spannung und die Stromstärke im Lichtbogen liessen sich daraus und aus dem Uebersetzungsverhältnis 1 : 200 berechnen. Zum Studium der Reaktionen diente ein grösserer oder ein kleinerer Glaskolben, über dessen Anwendung bei den einzelnen Versuchen Näheres angegeben ist. Die Form der Kolben sowie die Gesamtapparatur sind aus den Tafeln I (Figur A) und II ersichtlich und sei daher nachstehend nur eine kurze Erläuterung gebracht. In die beiden horizontalen Tuben wurden die Elektroden eingeführt Dieselben bestanden aus 5 mm dicken Kupferdrähten, in welche 2 cm lange und 2 mm. dicke Platindrähte eingeschraubt waren. Platin erwies sich bei allen Versuchen am brauchbarsten. Es wurden auch Elektroden aus gegossenem Silicium und solche aus bestem Graphit versucht. Das Silicium wurde in Form von Stäben verwendet, welche von dem bosnischen Elektricitätswerk Jaice in ihrer Filialfabrik Meran hergestellt waren. Der Graphit war von der besten in Ceylon vorkommenden Art und direkt aus dem Flötz herausgeschnitten. Diese beiden Materialien nützten sich indess ausserordentlich rasch ab und wurde besonders das Silicium im Luftstrome rasch zu Kieselsäure oxydiert. Die beiden Elektroden waren mittels Korken luftdicht in die Tuben eingefügt. Die eine war unbeweglich, die andere aber zum Zwecke der Einstellung eines bestimmten Elektrodenabstandes mit einem Gewinde versehen, sodass sie in dem Korke hin- und hergeschraubt werden konnte. Eine kleine Messingscheibe, die an der beweglichen Elektrode montiert unter einem Massstabe herlief gestattete den Abstand der Elektroden auf einen halben Millimeter genau abzulesen. Ein durch den unteren Tubus geführtes Glasrohr diente zur Gaszufuhr, während durch den Hals die Gase in die Absorptionsgefässe, bezw. in die gasanalytischen Apparate gelangten.

Experimenteller Teil.

I. Verbrennung des Stickstoffs der Luft zu Stickoxyd.

Der Ausgleich der Elektricität bei oben geschilderten Stromverhältnissen erfolgt in Luft nicht in Form eines Funkens, sondern in Form einer Flamme, deren Grösse, Form und Farbe Muthmann und Hofer[1]) wie folgt beschrieben haben: Bei einer Entfernung von 1 cm hat die Flamme eine Höhe von ungefähr 1 cm Entfernt man die Elektroden von einander, so wird die Flamme zusehends höher, um bei einem Abstand von 4 cm eine Höhe von 8—9 cm zu erreichen. Ihrer Form nach gleicht sie einem verbrennenden, aus einer schlitzförmigen Oeffnung austretenden Gase. Man kann in ihr deutlich drei Zonen unterscheiden: im unteren Teil bemerkt man ein hell grünlichweiss leuchtendes Lichtband, das an den Elektroden endet und schwach aufwärts gekrümmt ist. Ueber demselben befindet sich eine mit grünlichblauem Licht leuchtende Zone, die bei einem Elektrodenabstand von 4 cm. sich ungefähr bis zu einer Höhe von 5 cm erhebt und diese ist umgeben von einer blass gelbbraunen Zone, den grössten Teil der Flamme ausmachend. In dem erwähnten Lichtband dürfte der Ausgleich der Elektricitäten, in der mittleren Zone die Oxydation des Stickstoffs zu Oxyd und in der bräunlichen die Verbrennung des Oxyds zu Stickstoffdioxyd stattfinden. Die Flamme brennt ohne jedes Geräusch, flackert im Luftzuge wie eine Kerzenflamme und kann bei grösserer Elektrodenentfernung wie eine solche ausgeblasen werden.

Lässt man nun in oben beschriebenem grösseren Glaskolben (siehe Tafel I, Figur A) die Flamme sich bilden, so wird nach Verlauf von wenigen Minuten der Inhalt deutlich braun und ist die Farbe um so intensiver, je kleiner die Flamme selbst ist. Das aus dem Kolben austretende Gas riecht intensiv nach Stickstoffdioxyd; in Wasser geleitet, liess sich nach kurzer Zeit Salpetersäure nachweisen. Ozon konnte bei dieser Versuchsanwendung nie wahrgenommen werden. Schon nach kurzer Zeit stellt sich im Kolben ein stationäres

[1]) Berichte, Jahrg. 36, 2.

Gleichgewicht ein. Unterbricht man plötzlich bei grosser Flamme den Strom, so nimmt die Braunfärbung des Kolbeninhaltes in dem Masse zu, wie sich das Reaktionsgas abkühlt, weil sich die Oxydation des Stickstoffoxyds zu Dioxyd erst bei verhältnismässig niederer Temperatur vollständig vollzieht. Berthelot[1]), der eine ähnliche Erscheinung beobachtete, nimmt an, dass als Zwischenprodukt N_2O_3 auftritt; doch liegt zu dieser Annahme kein Grund vor.

Es oblag nun zunächst die Aufgabe bei einer Reihe von Vorversuchen festzustellen, wie sich die durch den Kolben strömende Luft ihrer Zusammensetzung nach ändert und wieviel Salpetersäure durch Absorption der Stickoxyde in Wasser gebildet wird.

Vorversuche.

Die über conc. Schwefelsäure getrocknete Luft wurde mit verschiedener Geschwindigkeit bei Variierung der Elektrodenentfernung durch den Kolben hindurch geleitet. Das denselben verlassende Gas passierte zwei grosse, mit Glasperlen gefüllte Türme, durch welche während der jeweils einstündigen Versuchsdauer 200 ccm Wasser cirkulierten. Das Wasser wurde mittels Tropftrichter von oben eingeführt und konnte unten von Zeit zu Zeit abgelassen werden, um zur Absorption neuer Stickoxydgasmengen zu dienen. Das aus den Türmen entweichende Gas roch übrigens immer noch nach Stickoxyd und wurde auf seinen Sauerstoffgehalt in einer Hempelpipette untersucht. Es stellte sich dabei zunächst heraus, dass die Zusammensetzung des Gasrestes ziemlich konstant war und sich mit der Flammengrösse, bezw. Elektrodenentfernung und Gasgeschwindigkeit nur sehr wenig änderte. Daraus sieht man unzweideutig, dass die in der Zeiteinheit gebildete Salpetersäure proportional der Gasgeschwindigkeit ist. Von einer grossen Reihe von Versuchen seien hier die vollständigsten und typischsten herausgegriffen. Die Gasanalysen wurden alle 15 Minuten ausgeführt und die gebildete Salpetersäure durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge bestimmt.

[1]) Comptes rendues 129, 137.

Tabelle 1.

Entfernung in cm	Ampère	Volt	Gas-geschwindigkeit	Gasanalyse	Salpetersäure in gr
1,2			6,5 Liter pro Stunde	18,0 17,3 18,0 } % O	0,403 gr
1,5	25,5	9	9 Liter pro Stunde	18,4 17,9 17,9 } % O	0,958 gr
4,0	24	18	8,75 Liter pro Stunde	18,8 18,0 18,6 } % O	0,51 gr
4,0	24	18	19,2 Liter pro Stunde	18,0 18,4 18,2 } % O	1,12 gr

Diese Versuche zeigen, dass sich beim Durchstreichen der Luft durch die Flamme ein Gleichgewicht herstellt und zwar derart, dass etwa 3% Sauerstoff der Luft verschwinden, d h. zur Stickstoffoxydbildung verbraucht werden. Dies macht es auch verständlich, dass die Menge der gebildeten Salpetersäure bis zu einem gewissen Grade der Luftgeschwindigkeit proportional ist. Bei einer Reihe von Versuchen wurde ermittelt, ob nicht durch Zusatz anderer Gase, speziell Halogenen, die Ausbeute an Salpetersäure vergrössert werden könnte; doch zeigte sich bei Anwendung von Chlor, Brom und Jod stets ein Restgas von 17,8—18,5% Sauerstoff. Bei diesen Versuchen mit Halogenen zeigte sich, dass die Platinelektroden stark verstäubten und die Innenwand des Kolbens sich bald mit einer glänzenden Platinschicht überzog. Nun lag der Gedanke nahe das Reaktionsgas in den einzelnen Zonen der Flamme zu untersuchen, zu welchem Zweck die Gase durch dünne Porzellanröhren aus der Flamme direkt in die Bürette gesaugt wurden. Auch hier wurde für Sauerstoff ein Mittelwert von 18% gefunden. Es erwuchs nun die Aufgabe, den erwähnten Gleichgewichtszustand möglichst genau zu bestimmen, indem man das Gleichgewicht von zwei verschiedenen Seiten einstellte. Es mögen daher einige

Quantitative Versuche

mit Luft folgen.

Um eine möglichst vollständige Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen, wurde auf folgende Weise verfahren: Der Glaskolben wurde mit trockener Luft gefüllt, letztere 1/4 Stunde lang der Wirkung der heissen elektrischen Flamme ausgesetzt und dann das Reaktionsgas wie folgt analysiert: Etwa 100 ccm wurden in eine mit reinem Quecksilber gefüllte Bürette gesaugt und zwar so, dass man Luft in den Kolben nachströmen liess, wodurch ein Unterdruck im Apparat vermieden wurde, eine Vorsichtsmassregel, die beachtet werden musste, da die Dichtungen des Kolbens nach längerer Erhitzung zu wünschen übrig liessen. Das Stickstoffdioxyd wurde in einer Pipette mit Kalilauge absorbiert und der Sauerstoff mit einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure bestimmt. Die zuverlässigsten Werte ergab die Analyse des Gasrestes; die direkten Bestimmungen des Stickstoffdioxyds dienten nur zur Kontrolle und stimmten sie meist mit den aus dem Sauerstoffgehalt berechneten Werten befriedigend überein. Aus einer grossen Reihe von Versuchen sind in nachstehender Tabelle diejenigen herausgegriffen, welche die höchsten Werte für Stickstoffoxyd geben; da man annehmen kann, dass bei diesen der Gleichgewichtszustand am besten erreicht war. Bemerkt sei noch, dass bei diesen länger dauernden Versuchen nur bis zu 1,5 cm Elektrodenentfernung gegangen wurde, da bei Anwendung sehr grosser Flammen, die den Kolbenhals bespülen, der Kolben beim Abkühlen sehr leicht springt.

Tabelle 2.

Versuchs-Nummer	1.	2.	3.
Elektrodenentfg.	0,4 cm	1,0 cm	1,5 cm
Volt	5,2	11,0	11,0
Ampère	15,0	15,0	16,5
Zusammensetzung des Gases nach Absorption des NO_2	15,8 Vol % O 84,2 Vol % N	17,8 Vol % O 82,2 Vol % N	18,3 Vol % O 81,7 Vol % N
Umgerechnet auf Vol. % NO, O, N	6,7 Vol % NO 17,5 Vol % O 75,8 Vol % N	4,3 Vol % NO 19 Vol % O 76,7 Vol % N	3,7 Vol % NO 20,0 Vol % O 76,3 Vol % N

Aus dieser Tabelle ist sofort ersichtlich, dass die bei dem kleinsten Elektrodenabstand gebildete Stickstoffoxydmenge auffallend gross ist und liess dieser hohe Wert zunächst eine Entmischung vermuten; doch ist auch zu bedenken, dass in der kleineren Flamme die Temperatur höchst wahrscheinlich um mehrere 100° höher ist, als in der grossen. Das Volumen der bei 1 cm Elektrodenentfernung entstehenden Flamme ist schätzungsweise 20—30 mal so gross, als das der bei 0,4 cm sich bildenden, während der Energieaufwand in letzterem Falle mit 78 Watt nur etwa halb so gross ist wie in ersterem mit 165 Watt. Da die Bildung des Stickstoffoxyds einen endothermen Prozess darstellt, so spricht die grössere Ausbeute bei kleinerem Elektrodenabstand auch für eine höhere Temperatur der kleinen Flamme, was auch an dem Glühen der Elektrodenspitzen zu erkennen ist. Bei kleiner Entfernung glühen sie hell weiss während sie bei grösserem Elektrodenabstand kaum rot glühen.

Versuche mit Stickoxyd.

Entsprechen die oben gefundenen Zahlen einem Gleichgewicht, so müssen dieselben annähernd wieder gefunden werden, wenn man Stickoxydgas so lange der hohen Temperatur der Flamme aussetzt, als noch Reaktion stattfindet. Die jetzt folgenden Versuche bezweckten die Einstellung des Gleichgewichts in umgekehrter Richtung. Das Stickoxyd stellte ich nach Thiele's Verfahren[1]) in dessen Apparat durch Zutropfenlassen einer Natriumnitritlösung zu einer salzsauren Eisenchlorürlösung, gemäss der Gleichung:

$$Fe\,Cl_2 + Na\,NO_2 + 2\,H\,Cl = Fe\,Cl_3 + Na\,Cl + H_2\,O + NO$$

dar und leitete es so lange durch den Kolben, bis der Inhalt völlig farblos erschien; also alle Luft verdrängt war. Hierauf wurde der Kolbeninhalt abgesperrt und die Flamme längere Zeit, mindestens $^1/_2$ Stunde lang einwirken lassen. Mit der Gasentnahme und Analyse wurde wie bei Luft verfahren.

[1]) Ann. Chem. 253, 246.

Die Zersetzung des Stickoxyds erfolgt bei grossem Elektrodenabstand sehr schnell; bei kleinem langsam. Die entstehende Flamme ist zunächst sehr voluminös, mindestens doppelt so gross als in Luft und leuchtet zuerst durch das entstehende Stickstoffdioxyd hindurch mit schön blutrotem Licht. Sie erreichte bei einigen Versuchen solche Dimensionen, dass sie für einen Moment den ganzen oberen Teil des Kolbens erfüllte. Sie schrumpft dann rasch zusammen, der Kolbeninhalt wird heller und man hat am Schlusse, wenn sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, dieselbe Erscheinung wie sie bei den Luftversuchen beobachtet wurde. In dem Augenblick, in welchem die Flamme sich in der Stickoxydgasatmosphäre bildet, sinkt die Spannung des Primärstromes fast auf Null, während die Stromstärke eine unverhältnismässig hohe ist. Erst wenn der Kolbeninhalt heller geworden ist, die Zusammensetzung des Gasgemisches sich einem Gleichgewichtszustand nähert, nimmt die Spannung wieder messbare Werte an und mit ihr geht die Stromstärke zurück. Aus der anfangs niederen Spannung ist ersichtlich, dass das Stickoxyd den elektrischen Strom sehr gut leitet. Bei dieser exothermen Reaktion erhöht sich die Temperatur sehr viel schneller, als bei den Luftversuchen. Dies bewirkte eine Störung, welche das Resultat der Versuche etwas beeinträchtigt; es wurde nämlich eine gewisse Menge Gas durch die Korke, in welchen die Elektroden sassen, herausgepresst und dafür nachher beim Zusammenschrumpfen der Flamme und der daraus folgenden Abkühlung etwas Luft eingesogen. Dieser Uebelstand liess sich nicht ganz vermeiden, denn die Elektroden werden im Innern des Kolbens glühend und erwärmen sich an den Stellen, wo sie in den Korken, bezw. Tuben sitzen auf mehrere 100 Grad. Da an der Verstellbarkeit der einen Elektrode festgehalten werden musste, so liess der Kork sich nicht gut durch ein anderes Material ersetzen. Im Uebrigen hat der kleine Ueberschuss an Stickstoff auf das Resultat keinen schädlichen Einfluss.

Aus einer Reihe von Versuchen sind diejenigen herausgegriffen, die die niedrigsten Werte für Stickoxyd geben.

Tabelle 3.

Versuchs-Numm.	4.	5.	6.	7.
Elektroden-Entfernung	0,4 cm	1,0 cm	1,5 cm	3,5 cm
Volt	4	5,5	6,7	16
Ampère	16	16	17	18,5
Zusammensetzung des Gases	5,2 Vol % NO_2	4,6 Vol % NO_2	4,7 Vol % NO_2	1,3 Vol % NO_2
	39,1 Vol % O	31,9 Vol % O	42,5 Vol % O	45,7 Vol % O
	55,7 Vol % N	63,5 Vol % N	52,8 Vol % N	53,0 Vol % N
Umgerechnet auf Vol. % NO, O, N	5,0 Vol % NO	4,5 Vol % NO	4,6 Vol % NO	1,3 Vol % NO
	40,7 Vol % O	33,4 Vol % O	43,8 Vol % O	46,1 Vol % O
	54,3 Vol % N	61,1 Vol % N	51,6 Vol % N	52,6 Vol % N

Auch hier gibt der Versuch mit kleinster Elektrodenentfernung den höchsten Wert für Stickoxyd.

Das stark endotherme

Stickoxydul

muss sich in der Flamme ebenso verhalten, wie zwei Volumina Stickstoff und ein Volumen Sauerstoff.

Die nötige Stickoxydulgasmenge stellte ich durch Erhitzen von Ammoniumnitrat in einer Glasretorte her. Zur Condensation des nebenher entstehenden Wassers und Absorption gebildeten Stickoxydes legte ich zunächst einen Kolben vor, aus welchem das Gas über Chlorcalcium getrocknet in den Apparat gelangte

Nachdem aus dem ganzen System die Luft durch Stickoxydul verdrängt war, wurde der Strom eingeschaltet. Der Kolbeninhalt färbt sich sofort deutlich gelbbraun und ist die Färbung umso intensiver, je kleiner die Flamme ist, eine Erscheinung, die bei Luft ebenfalls beobachtet wurde. Es wird sich also eine Menge Stickstoffdioxyd bilden, die nur wenig von der in Luft erhaltenen abweichen wird; was die Gasanalyse bestätigte. Zugleich wurde konstatiert, dass auch hier die Aenderung der Zusammensetzung mit der Elektrodenentfernung in demselben Sinne erfolgt, wie bei den schon besprochenen Fällen.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 4.

Ampère	14	13	14	12
Volt	4,5	7	9	12
Entfernung in cm	1,0	1,5	2,0	3,0
Vol. % NO_2	4,85	3,02	1,48	1,44

In der Hoffnung, die Ausbeute an Salpetersäure zu steigern, wurden auch einige Versuche mit comprimierter Luft angestellt, die günstige Resultate lieferten. Es wurde dazu ein Gefäss benutzt, das aus zwei gusseisernen Kugelschalen bestand, die zusammengeschraubt die Gestalt einer Bombe zeigten. Die untere, etwas grössere trug ein Gaszuleitungsrohr und seitlich die Elektroden, die durch dicke Porcellanspulen geführt und fest in die Wandungen eingekittet waren. Die Luft wurde mit einer Druckpumpe direkt eingepumpt. Bekanntlich nimmt die Leitfähigkeit der Luft mit steigendem Drucke rasch ab, was sich bei diesen Versuchen dadurch bemerklich machte, dass das Abreissen der Flamme bei gleichem Energieaufwand bei viel geringerem Elektrodenabstand erfolgte als bei Atmosphärendruck. Bei 16 Volt und 18 Ampère (primär) beträgt bei einem Luftdruck von 715 mm der äusserste Abstand 3,5 cm. Bei einem Drucke von 1,4 Atm. reisst die Flamme bei gleichen Stromverhältnissen schon bei einer Entfernung von 1 cm ab. In dem hier benützten Gefäss befanden sich die Elektroden in 1 cm Entfernung fest gegenüber und musste die Stromstärke auf 20—21 Ampère erhöht werden, um die Flamme zu erhalten. Das aus dem Apparat austretende Reaktionsgas zeigte ähnliche Zusammensetzung wie bei den Versuchen mit gewöhnlicher Luft. Es waren 3—4% Sauerstoff verbraucht worden, doch konnte die Geschwindigkeit des Luftstromes wesentlich erhöht werden und gelang es, die Ausbeute an Salpetersäure auf das Dreifache zu steigern. Die Stickoxydgase wurden wie früher in grossen Türmen mit Wasser umgesetzt und die Salpetersäure durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge bestimmt.

Tabelle 5.

Versuchs-Nummer	8.	9.	10.
Ueberdruck	0,4 Atm.	0,4 Atm.	0,4 Atm.
Ampère	20	21	21
Volt	10—12	10—12	10—12
Gasgeschwindigkeit	1 L. in 2—3 Min.	1 L. in 2—3 Min.	1 L. in 2—3 Min.
Versuchsdauer	1 Stunde	1 Stunde	1 Stunde
Salpetersäure	3,1 gr	3,5 gr	3,3 gr

Weiter wurde versucht, welchen Einfluss die Vorwärmung der Luft auf die Ausbeute an Stickoxyd besitzt. Da der ganze Vorgang ein endothermer ist, so lag die Annahme nahe, dass durch Verwendung eines heissen Gases eine grössere Ausbeute an Salpetersäure erzielt wird. Die Versuche lehrten indess, dass dies nicht der Fall ist; denn es wurden nach längerer Versuchsdauer sogar nur 2,5% Stickstoffdioxyd gefunden. Die Versuche wurden so geleitet, dass die Luft ein eisernes Rohr, das in einem Verbrennungsofen erhitzt wurde, passierte und so mit einer Temperatur von ca 380° (gemessen mittels Thermoelements) in den Kolben gelangte. Letzterer unterschied sich von den bisher verwendeten nur durch einen kürzeren Hals und mehr kugeliche Gestalt. Die Gaszu- und Ableitung wurde durch Porcellanröhren bewerkstelligt, die ebenso wie die Elektroden vermittels konischer Pfropfen aus Kleberstein in die Tuben eingeführt wurden. Letzterer ein an der schwedisch-norwegischen Grenze vorkommendes Gestein (bei Gutbrandsdalen) ist ein etwas zersetzter Serpentin, welcher sich mit dem Messer schneiden und auf der Drehbank leicht bearbeiten lässt. Er ist auch bei sehr hohen Temperaturen noch gasdicht. Zur Abdichtung benützte ich sog. Linoleumkitt, der die Eigenschaft hat, in dünner Schicht aufgetragen, in der Wärme rasch zu erhärten und verhältnismässig hohe Temperaturen zu ertragen. Er wurde für die Folge stets verwendet und bewährte sich vortrefflich. Die Luft wurde

in mässigem Strome (1/4 Liter in der Stunde) durch den Apparat geleitet. Der Kolbeninhalt nimmt nach Einschalten des Stromes rasch die bekannte Braunfärbung an und es bildet sich im Mittel 7% Stickstoffdioxyd, also in der Tat eine grössere Ausbeute an diesem Körper. Doch schon nach kurzer Zeit nahm die Menge des Stickstoffdioxyds ab und nach zweistündiger Versuchsdauer enthielt das Gas nur noch 2,5%. Es scheint also, als ob durch die hohe Temperatur, die der Kolben allmählich annimmt, das in der Flamme gebildete Dioxyd wieder in seine Componenten zerfiele. Ist diese Annahme richtig, so müsste durch starke Abkühlung des Kolbens, bezw. der aus der Flamme austretenden Gase eine Erhöhung der Ausbeute sich erzielen lassen. Leider konnte ich diesen Versuch mangels an geeigneter Apparatur nicht ausführen. Dagegen versuchte ich, ob nicht durch Einspritzen von Wasser in die Flamme, wodurch dieselbe stark abgekühlt und das entstehende Stickstoffdioxyd sofort in Form von Salpetersäure entfernt wird, sich die Ausbeute erhöhen liesse. Zu diesem Zweck blies ich comprimierte Luft in starkem Strome mittels eines Zerstäubers, wie sie zum Fixieren von Kohlezeichnungen dienen und dessen vertikaler Schenkel in Wasser tauchte, gegen ein Aluminiumblech, das in 1 cm Entfernung von dem Zerstäuber angebracht war. Zerstäuber und Aluminiumblech dienten zugleich als Elektroden. Lässt man zwischen beiden die Flamme sich bilden und bläst dann mit zunehmender Geschwindigkeil Luft und Wasser gegen die Metallscheibe, so verschwindet die charakteristische Luftflamme bei einer gewissen Luftgeschwindigkeit plötzlich; es tritt ein Funkenbüschel auf und sofort macht sich in der nächsten Umgebung intensiver Ozongeruch bemerkbar. Im Wasser liess sich nach einer Versuchsdauer von rund 20 Minuten etwas Wasserstoffsuperoxyd, aber fast keine Salpetersäure nachweisen. Die Reaktion verläuft also hier veranlasst durch die starke Abkühlung der Flamme in ganz anderem Sinne, eigentlich nur nach der Seite der Ozonbildung hin. Um das gebildete Ozon annähernd quantitativ zu bestimmen, montierte ich das Ganze unter eine Glasglocke (Tafel I, Figur B) und

leitete das Reaktionsgas durch 5 Waschflaschen mit angesäuerter Jodkaliumlösung und zuletzt in einen Gasometer, um die Gasmenge, die innerhalb einer gewissen Zeit durch den Apparat geschickt wurde, messen zu können. Das ausgeschiedene Jod titrierte ich mit $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfat. Die Ausbeuten an Ozon, sowie Stromverhältnisse und Gasgeschwindigkeiten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 6.

Versuchsnummer	11.	12.	13.
Ampère	15—20	15—20	15—20
Volt	20—30	20—30	20—30
Gasgeschwindigkeit	10 Liter in 1 Min.	10 Liter in 1 Min.	10 Liter in 1 Min.
Versuchsdauer	3 Min.	3 Min.	3 Min.
Ozon	0,34%	0,37%	0,33%

Wie man sieht, bildet sich ungefähr $^1/_3$% Ozon. Die Gegenwart des Wassers ist für diese Reaktion nicht Bedingung; denn bei einem Versuch im gleichen Apparat, bei welchem nur Luft eingeblasen wurde, entstand ebenfalls nur Ozon und zwar in etwas grösserer Menge als vorher (0,4%). Die ganze Erscheinung lässt sich nur dadurch erklären, dass bei übermässig grosser Luftgeschwindigkeit der Uebergang des Hochspannungsstromes nicht in Form einer Flamme, sondern in Gestalt von Funken- bezw. Büschelnentladung erfolgt.

II. Dissociation und Synthese von Ammoniak.

Bekanntlich wird Ammoniak durch starkes Erhitzen, oder durch die Wirkung elektrischer Funken in seine Bestandteile zerlegt. Berthelot konstatierte, dass auf diese Weise 97% des Ammoniaks zersetzt werden. Andererseits aber bildet sich Ammoniak aus einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff und H. St. Claire Deville[1]) konnte auf diese Weise etwa 3% Ammoniak erhalten. Es ist also

[1]) Comptes rendues 60.

die Zersetzung und Bildung des Ammoniaks eine umkehrbare Reaktion. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, das allein von der Temperatur des Funkens abhängt. Ersetzt man den Funken durch die Hochspannungsflamme, so wird sich das Gleichgewicht ändern und zwar muss die Dissociation des Ammoniaks vollständiger verlaufen, wenn die Hochspannungsflamme eine höhere Temperatur aufweist, als der elektrische Funken.

A. Dissociation des Ammoniaks.

Zu den Versuchen wurde das Ammoniak einer Bombe mit Reducierventil entnommen. Es passierte zunächst ein Waschfläschchen mit wässrigem Ammoniak, um die Gasgeschwindigkeit kontrollieren zu können und event. Verunreinigungen zurückzuhalten. Noch durch einen Kaliturm behufs Trocknen geleitet, gelangte es schliesslich in den Zersetzungsapparat, ein Glaskolben wie bei den Luftversuchen. Nachdem alle Luft durch Ammoniak aus dem System verdrängt war, wurde bei einem Elektrodenabstand von 0,4 cm der Strom geschlossen. Ein an der Austrittsstelle des Reaktionsgases angebrachtes Quecksilber Manometer zeigte sofort einen Ueberdruck von 13 mm an, der nicht allein durch die Ausdehnung des Gases infolge Erwärmung, sondern auch durch die gleichzeitige Spaltung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff bedingt ist. Bei obiger Entfernung von 0,4 cm sind die Stromverhältnisse 15 Ampère und 4 Volt. Die Platinspitzen glühen intensiv und zwischen den Elektroden lässt sich ein kleines gelbes Flämmchen beobachten, dessen Farbe nach Absperren der Gaszufuhr etwas heller wurde. Als die Entfernung auf 1 cm vergrössert wurde, wobei die Stromstärke 15 Ampère, die Spannung 7,5 Volt betrug, entstand eine deutliche, intensiv gelb gefärbte Flamme von dem Aussehen einer Kugel von etwa 1 cm Durchmesser. Die Intensität dieser Flamme nach Grösse und Farbe geht nach Absperren des Gases nach kurzer Zeit etwas zurück. Bei 1,5 cm Elektrodenentfernung tritt diese Erscheinung an der ca. 1,5 cm hohen Flamme noch rascher ein. Merkwürdigerweise kam unter letzteren Bedingungen

nur die eine Platinelektrode in starkes Glühen, während die andere scheinbar nicht glühte. Vergrössert man aber die Energie auf 18 Ampère und 11 Volt, so glühen beide Platinspitzen sofort gleich stark, was aber momentan wieder aufhört, wenn die Energie auf ihren früheren Betrag von 15 Ampère und 7,5 Volt reduciert wird. Bei Entfernungen von 2 und 2,5 cm ist das bläulich-weisse Lichtband, in welchem allem Anschein nach der Stromausgleich erfolgt, nur noch von einer zartgelb gefärbten Aureole umgeben. Wie man sieht, zeigt das Ammoniak eine charakteristische Flamme, deren Intensität nach Grösse und Färbung merklich zurückgeht, wenn das Gas im Kolben abgesperrt wird; nach einer gewissen Zeit aber, wahrscheinlich nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, konstant wird.

Es wurden nun zunächst einige Versuche über den Grad der Dissociation mit durchströmendem Gase bei verschiedenen Geschwindigkeiten, Elektrodenabständen und Energiemengen ausgeführt. Um die Gasgeschwindigkeit feststellen zu können, wurde das aus dem Kolben entweichende Gasgemisch in eine mit Hebern nach dem Mariotte'schen Prinzip versehenen und vollkommen mit Wasser gefüllten Flasche eingeleitet, wodurch Ammoniak absorbiert, das Stickstoff-Wasserstoffgemisch aufgefangen wurde. Andererseits bestimmte ich von Zeit zu Zeit die Menge des im Gasgemisch vorhandenen, nicht dissociierten Ammoniaks. Aus diesen Daten liess sich mit ziemlicher Genauigkeit die Gasgeschwindigkeit berechnen. Das durch den Kolben gegangene Ammoniakvolumen ergibt sich aus der Formel:

$$V = \frac{1}{2}a + \frac{a}{100-p} \cdot p$$

wenn a das Volumen des Stickstoff-Wasserstoffgemischs und p der Procentgehalt an nichtzersetztem Ammoniak ist. Zu den Gasanalysen wurden jeweils 100 ccm des aus dem Kolben entweichenden Gases über Quecksilber aufgefangen und das noch darin befindliche Ammoniak in einer Schwefelsäurepipette absorbiert und die Volumenverminderung bestimmt.

Da für die Folge das Entnehmen von Gasproben des Oefteren vorkam, so wurde die unhandliche Bürette mit

Quecksilberfüllung, wie sie bei den Versuchen mit Luft benutzt wurde, nicht mehr verwendet und ein Apparat konstruiert, der seinem Wesen nach eine Bürette vorstellt, doch infolge seiner Form bequemer zu handhaben ist. Da er aus Figur A, Tafel I deutlich ersichtlich ist, dürfte mir hier seine Beschreibung erspart bleiben. Er wurde an der Tischkannte montiert und fasste 100 ccm. Die Zahlen für nichtdissociiertes Ammoniak in nachfolgenden Tabellen sind Mittelwerte aus je vier Versuchen. Diese Versuche, sowie fast alle auch mit anderen Gasen nachfolgenden wurden so geleitet, dass die Stromstärke von 15 Ampère konstant gehalten wurde.

I. Gasgeschwindigkeit: 3 Liter pro Stunde.

Tabelle 7.

Entferng. in cm	Ampère	Volt	Nicht dissociiertes NH_3 in %
0,4	15	4,5	20,4
1,0	15	7,5	9,2
1,5	15	11	5,4
2,0	15	14,5	2,8
2,5	15	17	2,2

II. Gasgeschwindigkeit: 6 Liter pro Stunde.

Tabelle 8.

Entferng. in cm	Ampére	Volt	Nicht dissociiertes NH_3 in %
0,4	15	4,5	44,8
1,0	15	7,5	24,8
1,5	15	11	14,0
2,0	15	14,5	8,2
2,5	15	17	5,8

III. Gasgeschwindigkeit: 10 Liter pro Stunde.

Tabelle 9.

Entferng. in cm	Ampère	Volt	Nicht dissociiertes NH_3 in %
0,4	15	4,5	70,0
1,0	15	7,5	30,2
1,5	15	11	19,8
2,0	15	14,5	14,0
2,5	15	17	11,2

Die Zahlen zeigen, dass die Dissociation eine Funktion sowohl der Gasgeschwindigkeit, als auch der Flammengrösse, d. h Elektrodenentfernung ist. Je länger das Gas im Kolben verweilt, d. h. je langsamer der Gasstrom ist, desto mehr kommt von ihm mit der heissen Flamme in Berührung und desto mehr wird von ihm zersetzt.

Selbstverständlich sind diese Versuche bei durchströmendem Gase nicht geeignet, das Gleichgewicht zu bestimmen. Um dies zu erreichen, musste anders verfahren werden.

Der Glaskolben wurde mit trockenem Ammoniak gefüllt und dieses der Wirkung der elektrischen Flamme $^1/_4$ Stunde lang ausgesetzt. Der Kolben war abgesperrt; Druckdifferenzen konnten sich nur nach rückwärts ausgleichen, ein Ueberdruck von 4—6 mm war während sämtlichen Versuchen vorhanden, doch ist diese Grösse für die Gleichgewichtskonstante so minimal, dass sie ausser Acht gelassen werden konnte. Es wurden in Abständen von 10 Minuten jeweils 100 cm des Reaktionsgases abgesaugt und das nichtdissociierte Ammoniak zunächst gasanalytisch bestimmt durch Absorption desselben in einer Pipette mit verd. Schwefelsäure und Zurückmessen des Gasrestes. Um bei der Gasentnahme im Kolben einen Unterdruck zu vermeiden, liess ich Ammoniak nachdrücken. Um ganz sicher zu sein, dass dieses nachströmende Ammoniak die Resultate nicht beeinträchtigte, liess ich bei einer Reihe von Versuchen Stickstoff nachdrücken, den ich dann jedesmal mit Ammoniak wieder verdrängte und dann 10 Minuten wartete, bis sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hatte. Die Gasanalysen der beiden Methoden stimmten indess so gut überein, dass ich von der letzteren, zeitraubenden Bestimmung absehen konnte. Die Werte für nichtdissociirtes Ammoniak bei den einzelnen Elektrodenentfernungen sind nachstehend tabelliert.

Bei jeder Elektrodenentfernung wurden zehn Gasproben entnommen.

Tabelle 10.

Elektrodenentfernung und Stromverhältnisse	Nicht dissociiert. Ammon. in V. %										im Mittel
	1.	2	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	
0,4 cm; 15 A; 4,5 V;	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	0,9	1,2	1,14
1,0 cm; 15 A; 7,5 V;	1,4	1,3	1,3	1,3	1,5	1,4	1,3	1,3	1,4	1,3	1,35
1,5 cm; 15 A; 11 V;	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,5	1,4	1,4	1,3	1,3	1,37
2,0 cm; 15 A; 14,5 V;	1,4	1,4	1,5	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	1,3	1,37
2,5 cm; 15 A; 17 V;	1,5	1,4	1,4	1,5	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	1,4	1,38

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Dissociation bei kleiner Flamme am grössten und nimmt mit steigender Elektrodenentfernung langsam ab, ein abermaliger Beweis für die höhere Temperatur der kleinen Flamme. Da bei der kleinen Entfernung von 4 mm die Durchmischung des Gases eine verhältnismässig langsamere ist, als bei grösserem Elektrodenabstand, so liess ich das Gas bei drei Versuchen je $^1/_2$ Stunde im Apparat und bekam dann den Mittelwert 1,12, der gut mit dem oben aufgeführten übereinstimmt. Um eine Kontrolle für die gefundenen Werte für nichtzersetztes Ammoniak zu haben, führte ich noch zwei Versuche mit gewichtsanalytischer Bestimmung des Ammoniaks aus. 1500 ccm wurden zu je 100 ccm in Abständen von 10 Minuten abgesaugt und das Ammoniak in einer Pipette durch destilliertes Wasser, dem ein paar Tropfen verdünnte Salzsäure zugesetzt waren, absorbiert; das Ammoniak schliesslich als Platinsalmiak gefällt und als Platin zur Wägung gebracht. Die beiden Versuche ergaben:

Tabelle 11.

Versuchs-Nummer	Entfernung	Ampère	Volt	Nicht dissociiertes $N H_3$ in Vol %
1.	0,4 cm	15.	4,5	1,134 %
2.	1,5 cm	15.	11	1,368 %

Die nach beiden Methoden gefundenen Werte stimmen also recht gut überein.

Da, wie oben erwähnt, die Zersetzung und Bildung des Ammoniaks eine umkehrbare Reaktion ist, so musste ich zu den gleichen Werten für Ammoniak gelangen, wenn ich ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 der Wirkung der heissen Flamme aussetzte.

B. Synthese des Ammoniaks.

Barré[1]) konnte aus einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff durch Druck, Wärme oder durch Vermittlung von Platinschwamm kein Ammoniak erhalten. Lässt man jedoch durch das Gemisch anhaltend den elektrischen Funken schlagen (Morren[2]), Perrot[3]), Chabrier[4])), oder setzt man es der dunklen Entladung des elektrischen Stromes aus (Donkin[5])), so tritt allmähliche Vereinigung ein. Da ich die Wirkung der Hochspannungsflamme, wie eingangs bereits erwähnt als reine Wärmewirkung auffasse, so handelte es sich zunächst darum, festzustellen, ob überhaupt Ammoniak gebildet wird. Zu diesem Zweck leitete ich das Stickstoff-Wasserstoffgemisch (Stickstoff-Wasserstoff = 1:3) aus einem Gasometer in langsamem Strome durch den Apparat und liess die Hochspannungsflamme erst dann einwirken, nachdem alle Luft aus dem System verdrängt war. Das den Kolben verlassende Reaktionsgas passierte zwei Waschfläschchen mit Nessler's Reagens gefüllt. Schon wenige Minuten nach Stromschluss war im ersten Fläschchen ein deutlich rotbrauner Niederschlag entstanden, während der Inhalt des zweiten Fläschchens sich bereits zu trüben begann. Auch liess sich das Auftreten von Ammoniak am Geruch constatieren. Die Erscheinungen im Kolben, wie Farbe und Grösse der Flamme bei Variierung des Elektrodenabstandes, sowie die Stromverhältnisse sind die gleichen wie bei Ammoniak; nachdem sich dort das Gleichgewicht eingestellt hatte. Die quantitativen Versuche wurden ebenso wie bei Ammoniak geleitet. Zunächst wurde das bei den einzelnen Elektrodenabständen gebildete Ammoniak gasanalytisch bestimmt und dann noch drei gewichtsanalytische Bestimmungen zur Kontrolle ausgeführt. Die gasanalytisch gefundenen Zahlen sind nachstehend tabelliert:

---

[1]) Compt. rend. 83 1178.

[2]) Compt. rend. 48 342.

[3]) Compt. rend. 49 204.

[4]) Compt. rend. 75 484.

[5]) Lond. R. Soc. Proc. 81 281.

Tabelle 12.

Elektrodenentfernung und Stromverhältnisse	Gebildetes Ammoniak in Vol. %										
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	in Mittel
0,4 cm; 15 A; 4,5 V:	0,9	0,9	1,1	1,0	1,1	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,02
1,0 cm; 15 A; 7,5 V;	1,3	1,3	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	1,3	1,33
1,5 cm; 15 A; 11 V;	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	1,35
2,0 cm; 15 A; 14,5 V;	1,3	1,4	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4	1,36
2,5 cm; 15 A; 17 V;	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4	1,4	1,3	1,37

Die gefundenen Mittelwerte stimmen auffallend gut mit den für die Dissociation gefundenen überein. Am weitesten zurück ist der Wert bei 0,4 cm Entfernung geblieben, was eben der langsameren Durchmischung des Gases zuzuschreiben ist. Ich machte noch vier Versuche bei dieser kleinsten Entfernung, indem ich das Gas $^1/_2$ Stunde lang der hohen Temperatur der Flamme aussetzte und bekam dann mit 1,08 Vol.% einen besseren Mittelwert. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen gaben ebenfalls wohl befriedigende Resulate.

Tabelle 13.

Versuchs-Nummer	Entfernung	Ampère	Volt	NH_3 in Vol %
1.	1 cm	15	7,5	1,327
2.	1,5 cm	15	11	1,339
3.	2,0 cm	15	14,5	1,352

Aus diesen Versuchen geht unzweideutig hervor, dass sich im Kolben ein Gleichgewicht einstellt und zwar derart, dass rund 1,3% Ammoniak gebildet und 98,7% Ammoniak dissociieren.

$$\underset{1,3\%}{2\,NH_3} \rightleftarrows \underset{98,7\%}{N_2 + 3\,H_2}$$

Die gefundenen Werte liegen tiefer bezw. höher, als die von Berthelot und Deville in der Funkenröhre erhaltenen, was natürlich der höheren Temperatur der Hochspannungsflamme zuzuschreiben ist.

III. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure.

Da sich bei den Versuchen mit Luft und Ammoniak die Wirkung des Wechselstromlichtbogens als reine Wärmewirkung herausstellte, so müssen Verbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff u. s. f. der hohen Temperatur der Flamme ausgesetzt dissociieren, was auch meine Versuche mit den beiden ersten Körpern bestätigten.

A. Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff gehört zu den sehr leicht zersetzbaren Verbindungen. Das Gas zerfällt in seine Bestandteile, wenn man es durch glühende Röhren leitet. Nach Myers[1] zersetzt sich Schwefelwasserstoffgas bei dem Siedepunkt des Quecksilbers (360°) noch nicht; bei dem Siedepunkt des Schwefels (440°) indes reichlich und auch schon bei 400°; ebenso wird es in einer Eudiometerröhre durch elektrische Funken zersetzt.

Das Gas aus Schwefeleisen und Salzsäure im Kippschen Apparat entwickelt, passierte zunächst ein Waschfläschchen mit Wasser zur Reinigung und Kontrollierung der Gasgeschwindigkeit und hierauf ein Chlorcaliumrohr zum Trocknen. Nachdem der Kolben mit dem Gas gefüllt war, wurde bei einer Elektrodenentfernung von 0,4 cm der Strom geschlossen; doch sprang der Funke erst über, nachdem die Elektroden bis auf 1,5 mm genähert worden waren. Schwefelwasserstoff leitet den Strom verhältnismässig schlecht, was aus den später folgenden Tabellen ersichtlich ist. In dem Augenblick, in welchem der Strom geschlossen wurde, füllte sich der Kolben mit dicken weissen Nebeln, die im Kolbenhals in die Höhe stiegen, an den Wänden heruntersanken, von unten in die Flamme gesaugt wurden u. s. f. Dieses Spiel währte solange, bis die Gaszufuhr abgesperrt wurde. Der Kolbeninhalt wurde dann allmählich heller; an den kälteren Stellen der Wandung setzte sich Schwefel ab, der dann bei steigender Erwärmung schmolz und in dicken, gelben Tropfen herunterlief. Im unteren, kälteren Teil des

[1] Ann. Chem. Pharm. 159 124.

Kolbens setzten sich schöne Schwefelkrystalle an. Die Flamme selbst sendet ein schön rotblaues Licht aus. Der Schwefelwasserstoff wird wahrscheinlich glatt in seine Componenten gespalten. Bei einer Elektrodenentfernung von 0,4 cm mit 15 Ampère und 7 Volt glühen beide Elektroden intensiv; das zartblaue Lichtband des Ausgleiches der Elektricitäten ist von einem ca. 3—4 mm hohen schön blauen Flämmchen umgeben. Bei 1 cm Abstand ist die Flamme mit 1 cm Höhe am grössten; mit wachsender Entfernung nimmt sie ab, um bei 2,5 cm Elektrodenabstand nur noch eine Höhe von 0,6 cm zu haben. Gleichzeitig lässt sich bei grösserer Entfernung das stärkere Glühen einer Elektrode, wie bei Ammoniak beobachtet, constatieren. Wie dort lässt sich das gleichmässige Glühen durch grössere Energiezufuhr erreichen. Von einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Schwefelwasserstoff, Schwefel und Wasserstoff musste bei dieser Versuchsanordnung Abstand genommen werden, da sich der freiwerdende Schwefel an der verhältnismässig kalten Kolbenwand condensiert, was gewissermassen eine Verdünnung des Gases bedeutet. Es wird dem gasförmigen System Schwefelwasserstoff, Schwefel und Wasserstoff fortwährend Schwefel entzogen, das noch übrig bleibende Schwefelwasserstoffgas wird aufs Neue Schwefel freimachen, um ein Gleichgewicht herzustellen u. s. f., bis aller Schwefelwasserstoff zersetzt ist. Letzteres trat indes nicht ein, wie ich mich durch eine Reihe von Gasanalysen überzeugte, es wurden immer noch 2—4% Schwefelwasserstoff gefunden; was ich mir, wie folgt, erkläre: Der Schwefeldampf in der Umgebung der Flamme und selbst der geschmolzene Schwefel an der Kolbenwand haben noch eine so hohe Temperatur, dass wieder Association mit dem Wasserstoff eintritt, was ja schon bei 310° stattfindet.

Es mögen hier einige Tabellen folgen, die Aufschluss über den Grad der Zersetzung beim Durchleiten des Schwefelwasserstoffs mit verschiedener Geschwindigkeit und Variierung der Elektrodenentfernung geben. Die Versuche wurden wie bei Ammoniak geleitet und der nichtzersetzte Schwefelwasserstoff in einer Kalipipette zur Absorption gebracht

Auch hier wurde der Widerstand so reguliert, dass die Stromstärke mit 15 Ampère constant blieb. Die gefundenen Werte für nichtzersetzten Schwefelwasserstoff sind Mittelwerte aus je drei Gasproben.

I. Geschwindigkeit: 5 Liter pro Stunde.

Tabelle 14.

Entfernung in cm	Ampère	Volt	Schwefelwasserstoff im Mittel
0,4	15	6—7	50 %
1,0	15	11	36,5 «
1,5	15	13,5	27,4 «
2,0	15	15,5	23,4 «
2,5	15	18	23,2 «

II. Geschwindigkeit: 10 Liter pro Stunde.

Tabelle 15.

Entfernung in cm	Ampère	Volt	Schwefelwasserstoff
0,4	15	6—7	54,4 %
1,0	15	11	40,0 «
1,5	15	13,5	30,2 «
2,0	15	15,5	25,8 «
2,5	15	18	25,4 «

III. Geschwindigkeit: 15 Liter pro Stunde,

Tabelle 16.

Entfernung in cm	Ampère	Volt	Schwefelwasserstoff
0,4	15	6—7	58,2 %
1,0	15	11	43,4 «
1,5	15	13,5	33,0 «
2,0	15	15,5	28,0 «
2,5	15	18	27,6 «

Auch hier sieht man unzweideutig, dass der Grad der Dissociation ein Faktor der Gasgeschwindigkeit und der Elektrodenentfernung ist. Je länger das Gas mit der heissen Flamme in Berührung steht, eine um so grössere Dissociation tritt ein.

B. Schwefeldioxyd.

Das Schwefeldioxyd stellte ich aus Natriumbisulfit und Schwefelsäure dar. Als Entwicklungsgefäss diente der Thiele'sche Apparat. Da es mir darauf ankam, einen möglichst

gleichmässigen Gasstrom zu erzielen, stellte ich zuerst mit obigen Agentien eine Reihe von Vorversuchen an, die hier kurz folgen mögen: Ich füllte den Apparat mit einer Schwefelsäure 1 : 1 und liess die Bisulfitlösung von 38° B zufliessen. Das entwickelte Schwefeldioxyd löste sich in grossen Mengen in der Schwefelsäure und entwich von Zeit zu Zeit stürmisch. Die umgekehrte Anordnung führte zu einem noch ungünstigeren Resultat. Hierauf versuchte ich es mit festem Bisulfit, das ich in das Entwicklungsgefäss gab und die Schwefelsäure zufliessen liess. Diese Methode ist ebenfalls der ungleichmässigen Gasentwicklung zufolge zu verwerfen. Am schönsten verläuft der Prozess, wenn die Bisulfitlösung (38° B) in den Apparat gegeben wird und man conc. Schwefelsäure durch den Tropftrichter zufliessen lässt. Es scheidet sich zwar nach kurzer Zeit festes Natriumsulfat ab, welches an der Oberfläche schwimmt, was jedoch die gleichmässige Entwicklung nicht wesentlich beeinträchtigt. Das Schwefeldioxyd wurde noch, ehe es in den Glaskolben gelangte, über Phosphorpentoxyd und conc. Schwefelsäure getrocknet.

Schwefeldioxyd ist stark exotherm. Bei seiner Bildung aus rhombischem Schwefel und Sauerstoff werden 71,1 Calorien frei und ist Schwefeldioxyd dieser Zahl entsprechend eine sehr beständige Verbindung, die nur bei sehr hohen Temperaturen eine teilweise Zersetzung erleidet. Durch elektrische Funken wird es in Schwefel und Schwefeltrioxyd zerlegt:

$$6\ SO_2 = 4\ SO_3 + S_2.$$

Deville konnte bei seinen Versuchen mit der «kaltwarmen Röhre», durch die er Schwefeldioxyd schickte, Schwefelsäure nachweisen. Die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff geht bei verhältnismässig niederer Temperatur von statten (Winkler's Kontakt-Verfahren) und war vorauszusehen, dass sich aus schwefliger Säure und Sauerstoff, bezw. Luft bei meiner Versuchsanordnung grössere Mengen von Schwefelsäure bilden müssen. Nur war die Frage, ob Schwefeldioxyd allein der hohen Temperatur der Flamme ausgesetzt, in Schwefel und Sauerstoff

dissociiert und letzterer mit nichtzersetztem Schwefeldioxyd Schwefelsäureanhydrid bildet. Ich setzte daher zunächst Schwefeldioxyd allein der Hochspannungsflamme aus und bestätigte sich obige Gleichung in dem Sinne, dass neben nichtzersetztem Schwefeldioxyd Schwefelsäureanhydrid und Schwefel gefunden wurden. Durch Zumischen von Sauerstoff oder Luft war es möglich die Schwefelabscheidung zu verhindern und demgemäss die Ausbeute an Schwefelsäure beträchtlich zu steigern. An eine Gleichgewichtseinstellung ist hier nicht zu denken, da sich das Schwefeltrioxyd bei der hohen Temperatur der Flamme nicht beständig, erst ausserhalb der letzteren bildet. Die Versuche wurden lediglich ausgeführt, um die Erscheinungen im Kolben zu studieren und die Ausbeute an Schwefelsäure bei verschiedenen Gasgemischen, Geschwindigkeiten und Elektrodenentfernungen zu bestimmen.

Es wurde hier statt des grossen 1 Liter fassenden Kolbens ein kleiner Kugelapparat, wie bei den Versuchen mit Flüssigkeitsdämpfen, benützt, dessen Gestalt aus Tafel II ersichtlich ist. Die quantitativen Versuche wurden wie folgt geleitet: Das zu untersuchende Gas, bezw. Gasgemisch passierte in langsamem Strome den Apparat. In dem Augenblick, in welchem der Strom geschlossen wurde, leitete ich das den Glaskolben verlassende Gas durch drei Waschflaschen, die mit einer abgemessenen Menge Normal-Natronlauge gefüllt waren. Nach einer gewissen Zeit wurde der Strom unterbrochen und der Gasstrom abgestellt. Das im Kolben befindliche Schwefeltrioxyd und Schwefeldioxyd wurden mit Wasser, dem eine abgemessene Menge Normal-Lauge zugesetzt war und das von unten in den Kolben eingeführt werden konnte, quantitativ herausgespült, bezw. gelöst und mit dem Inhalt der drei Waschflaschen in einen Messcylinder gegeben, auf 1 Liter verdünnt und in 50 ccm hievon mittels Normal-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn als Indikator die nichtgebundene Lauge bestimmt und hierauf mittels $^1/_{10}$ n Jodlösung die schweflige Säure. Aus den gefundenen Zahlen liess sich das verwendete Schwefeldioxyd seinem Gewicht und Volumen nach, sowie das gebildete

Schwefeltrioxyd berechnen. Wie eingangs bereits berührt, wurden Versuche mit Schwefeldioxyd allein, mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff in drei und mit Schwefeldioxyd und Luft in zwei Mengenverhältnissen ausgeführt. Bei den Versuchen mit Luft mussten die quantitativen Bestimmungen von Schwefeldioxyd und Schwefelsäureanhydrid etwas anders ausgeführt werden wegen der sich nebenher bildenden Stickoxyde. Die Methode ist bei den Versuchen selbst eingehend beschrieben.

A. Schwefeldioxyd.

Nachdem der Apparat mit dem Gas gefüllt war, wurde bei 1 mm Elektrodenabstand der Strom geschlossen und die Elektroden sofort auf 0,4 cm von einander entfernt. Zwischen den Elektroden, die lebhaft glühen, beobachtete ich ein kleines, schön blaues Flämmchen; der Kolben selbst strahlt in blau-violettem Licht. 2—3 cm über der Flamme bildeten sich schwache Nebel (Schwefeltrioxyd u. Schwefel), die sich an den oberen kälteren Stellen des Apparates absetzten. Auch der untere Teil der Kugel zeigt diesen Beschlag. Bei grösseren Elektrodenentfernungen sind die Erscheinungen die gleichen, nur mit dem Unterschied, dass infolge der grösseren Flamme und demzufolge stärkeren Erhitzung der Gefässwand der Beschlag weiter hinauf- bezw. hinunterrückt. Die Grösse der rein blauen Flamme nimmt mit steigender Elektrodenentfernung zu, um bei 2 cm Abstand eine Höhe von ca. 2,5 cm zu erreichen. Bemerkenswert ist hier, dass der untere Rand der Flamme nach aufwärts gekrümmt ist, wie dies auch bei der Luft der Fall ist, im Gegensatz zur Ammoniakflamme, deren unterer Rand konvex gekrümmt ist. Die Stromverhältnisse bei den einzelnen Entfernungen mögen nachstehend zusammengestellt sein.

Tabelle 17.

Entfernung in cm	Ampère	Volt
0,4	15	4,5
1,0	15	8,0
1,5	15	12
2,0	15	14
2,5	15	18

Ein Ueberdruck von 0—3 mm im System wurde vernachlässigt. In dem aus dem Apparat austretenden Gas liess sich kein Sauerstoff nachweisen. Quantitative Versuche wurden 4 ausgeführt. Um die Art der Berechnung zu zeigen, sei der erste Versuch genau angegeben.

Versuch 1.

Elektrodenentfernung: 0,4 cm.
Ampère: 15.
Volt: 4,5.
Barometerstand: 730 mm.
Temperatur: 21° C.
Versuchsdauer: 45 Minuten.
Angewendete Normal-Lauge: 175,6 ccm.

Zur Titration von 50 ccm der auf 1 Liter verdünnten Lauge wurden verbraucht: 3,2 ccm Normal-Schwefelsäure; demnach wurden für Schwefeldioxyd und Schwefelsäureanhydrid insgesamt verbraucht: 175,6—20·3,2=111,6 ccm Normal-Lauge.

Verbrauchte $^1/_{10}$ N. Jodlösung: 46,3 ccm; oder insgesamt: 46,3·20=926 ccm. Diese 926 ccm $^1/_{10}$ N. Jodlösung entsprechen 2,96 gr Schwefeldioxyd. Diese 2,96 gr haben verbraucht 92,6ccm Normal-Lauge. Demnach bleiben für Schwefeltrioxyd: 111,6—92,6=19 ccm Lauge. Diese 19 ccm Normal-Lauge entsprechen 19·0,04 =0,76 gr Schwefeltrioxyd. Aus der Gleichung: $6\,SO_2 = 4\,SO_3 + S_2$ lässt sich die zur Bildung obiger 0,76 gr Schwefeltrioxyd nötige Schwefeldioxydmenge berechnen. Dieselbe ergibt sich zu 0,912 gr. Es wurden demnach im Ganzen 2,96+0,912=3,872 gr Schwefeldioxyd =1,51 Liter in 45 Minuten durch den Apparat geschickt und haben sich daraus 0,76 gr Schwefeltrioxyd = 19,63% des zur Verwendung gelangten Schwefeldioxyds gebildet. Die weiteren Versuche sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. Der Vollständigkeit halber ist Versuch 1 nochmals mit angeführt.

Tabelle 18.

15 Ampère; 730 mm B; 21° Temp.; Versuchsdauer 45 Min.

Versuchs-Nummer	1.	2.	3.	4.
Elektrodenentfernung in cm	0,4	0,4	1,5	1,5
Volt	4,5	4,5	12	12
Angewendete Normal-Lauge in ccm	175,6	175	175,4	175,8
Verbrauchte n H_2SO_4 in ccm	64	64	65	66
Verbrauchte $^1/_{10}$ n Jodlösung in ccm	926	916	890	886
Angewendetes SO_2 in gr	3,872	3,88	3,87	3,85
Vol. d. SO_2 in Liter	1,51	1,51	1,51	1,50
Gebildetes SO_3 in gr	0,76	0,792	0,86	0,85
SO_3 in %	19,63	20,41	22,22	22,07

Die Werte für gebildetes Schwefeltrioxyd stimmen bei gleicher Elektrodenentfernung gut überein. Bei grösserer Entfernung liegen die Ausbeuten an Schwefelsäure etwas höher, was, wie bei früheren Versuchen damit zu erklären ist, dass mehr Gas mit der heissen Flamme in Berührung kommt.

B. Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

Die Mischung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff geschah unter Verwendung eines T-Rohres. Ehe das Gasgemisch in den Kolben gelangte, gestattete eine Abzweigung Gas zur Analyse abzusaugen.

a) Es wurde zunächst ein Gemisch studiert, das gemäss der Reaktionsgleichung: $2\ SO_2 + O_2 = 2\ SO_3$ aus: 66,7% Schwefeldioxyd und 33,2% Sauerstoff bestand.

Die bei Stromschluss auftretende Nebelbildung erscheint viel stärker, als bei den Versuchen mit Schwefeldioxyd allein; sie wird rasch schwächer, so dass nach wenigen Minuten nur noch geringe Nebelmengen im Kolben zirkulieren. Der Nebel (Schwefeltrioxyd) sammelt sich hauptsächlich in dem unteren Teil des Apparates an. An den kälteren Stellen des Halses setzen sich eisartige Kry-

stalle von Schwefeltrioxyd ab, die gegen Ende des Versuches, infolge der stärkeren Erhitzung der Gefässwand schmelzen und in Tröpfchen herablaufen. Auch hier sendet der Kolben ein schön blau-violettes Licht aus. Schwefel konnte nach Beendigung des Versuches im Apparat nicht nachgewiesen werden. Gestalt sowie Farbe der Flamme sind wie bei den Versuchen mit Schwefeldioxyd allein.

Aus Tabelle 19 ergibt sich, dass bei diesen Versuchen die Spannung kleiner, als bei den analogen Versuchen mit Schwefeldioxyd ist.

Tabelle 19.

Entfernung in cm	Ampère	Volt
0,4	15	4
1,0	15	7,5
1,5	15	11,5
2,0	15	11,5

Durch Beimischen von Sauerstoff wird die Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds demnach erhöht. Quantitative Versuche wurden drei ausgeführt und mögen sie nachstehend folgen.

Tabelle 20.

15 Ampère; 726 mm B; 21° C Temp.; Versuchsdauer 45 Min.

Versuchs-Nummer	5.	6.	7.
Elektrodenentfernung in cm	0,4	0,4	1,5
Volt	4	4	11,5
Angewendete Normal-Lauge in ccm	175	175	175
Verbrauchte n H_2SO_4 in ccm	32	30	30
Verbrauchte $^1/_{10}$ n Jodlösung in ccm	1048	1056	1012
Angewendetes SO_2 in gr	4,58	4,62	4,64
Vol. d. SO_2 in Liter	1,8	1,81	1,82
Vol. d. Sauerstoffs in Liter	0,89	0,89	0,90
Gesamtgasmenge in Liter	2,69	2,70	2,72
Gebildetes SO_3 in gr	1,55	1,58	1,77
SO_3 in %	33,8	34,2	38,14

Trotz der grösseren Gasgeschwindigkeit liegt hier die Ausbeute an Schwefeltrioxyd höher, als bei den Versuchen mit Schwefeldioxyd allein; ein Umstand, der dem Sauerstoffgehalt des Gasgemisches zuzuschreiben ist. Auch hier ist der Schwefeltrioxydbetrag bei grösserem Elektrodenabstand ein höherer.

Bei den folgenden zwei Versuchen wurde ein Ueberschuss von Sauerstoff verwendet, der sich für die Schwefeltrioxydbildung, wie aus nachstehenden Tabellen ersichtlich, günstig erwies:

b) Zusammensetzung des Gases:

Schwefeldioxyd 49,8%
Sauerstoff . . 50,1%.

Tabelle 21.

15 Ampère; 725 mm B; 21° C.; Versuchsdauer: 45 Min.				
Versuchsnummer	8.	9.	10.	11.
Elektrodenentfernung in cm	0,4	0,4	1,5	1,5
Volt	4	4	11,5	11,5
Angewendete n. Lauge in ccm	175	175	175	175
Verbrauchte n. H_2SO_4 in ccm.	78	78	76	78
Verbrauchte $^1/_{10}$ n. Jodlösung in ccm	670	670	644	628
Angewendetes SO_2 in gr	3,10	3,10	3,18	3,10
Vol. d. SO_2 in Liter	1,22	1,22	1,25	1,22
Vol. d. O_2 in Liter	1,22	1,22	1,25	1,22
Gesamtgasmenge in Liter	2,44	2,44	2,50	2,44
Gebildetes SO_3 in gr	1,21	1,21	1,40	1,38
SO_3 in %	39,03	39,03	44,02	44,51

c) Zusammensetzung des Gases:

Schwefeldioxyd 34%
Sauerstoff . . 65,8%.

Tabelle 22.

15 Ampère; 723 mm B; 21° C.; Versuchsdauer: 45 Min.				
Versuchsnummer	12.	13.	14.	15.
Elektrodenentfernung in cm	0,4	0,4	1,5	1,5
Volt	4	4	11,5	11,5
Angewendete n. Lauge in ccm	175	174,5	175	180
Verbrauchte n. H_2SO_4 in ccm.	126	126	124	130
Verbrauchte $^1/_{10}$ n. Jodlösung in ccm	168	168	134	130
Angewendetes SO_2 in gr	1,57	1,55	1,63	1,59
Vol. d. SO_2 in Liter	0,62	0,61	0,64	0,62
Vol. d. O_2 in Liter	1,2	1,19	1,24	1,2
Gesamtgasmenge in Liter	1,82	1,80	1,88	1,82
Gebildetes SO_3 in gr	1,29	1,27	1,50	1,48
SO_3 in %	82,03	81,93	92,02	93,08

Bei den unter b und c angestellten Versuchen sind die Erscheinungen im Kolben, wie Flamme, Beschlag u. s. w. die nämlichen wie bei a, nur mit dem Unterschied, dass letzterer stärker ist, was speziell bei den Versuchen unter c beobachtet wurde. Der Beschlag von Schwefeltrioxyd wurde dort im Kolbenhals nach $^1/_2$ Stunde so dicht, dass man nicht mehr hindurch sehen konnte. Die Tabellen 21 und 22 zeigen, dass sich durch Anwendung eines Ueberschusses an Sauerstoff die Ausbeute an Schwefelsäure erheblich steigern lässt; dass speziell bei c die Ausbeute bis zu 87% im Mittel steigt, lässt sich auch noch mit der geringen Schwefeldioxydmenge, die verwendet wurde, in Einklang bringen.

C. Schwefeldioxyd und Luft.

Die Versuchsanordnung war die nämliche, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Durch die gleichzeitige Entstehung geringer Mengen Salpetersäure aus Luft wird natürlich die Bildung von Schwefelsäure begünstigt. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und des nichtzersetzten, bezw. oxydierten Schwefeldioxydes führte ich in folgender Weise aus: Die zur Absorption von Schwefeltrioxyd und schwefliger Säure benützte Lauge wurde auf 1 Liter verdünnt und 500 ccm davon zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd benützt. Die schweflige Säure wurde darin durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, im Kohlensäurestrom ausgetrieben und die in der Lösung verbleibende Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. In einer zweiten Portion von 250 ccm wurde die schweflige Säure mit Bromsalzsäure zu Schwefelsäure oxydiert und die Gesamtmenge der letzteren als Baryumsalz zur Wägung gebracht. Aus den gefundenen Zahlen für Bariumsulfat liessen sich beide Säuren errechnen.

a) Ein Gasgemisch bestehend aus: 28,5% Schwefeldioxyd und 71,5% Luft (entsprechend einem Verhältnis: $SO_2 : O_2 = 2 : 1$)

wurde zunächst untersucht und ergab es im Kolben die nämlichen Erscheinungen wie die Versuche 5—7. Quantitative Versuche wurden 4 ausgeführt. Um auch hier die Art der Berechnung zu zeigen, sei dieselbe bei Versuch 16 angegeben. Versuch 16: 1/2 Liter der Absorptionsflüssigkeit ergab:

1,1795 gr. $BaSO_4$

herrührend von dem beim Versuch gebildeten Schwefeltrioxyd; während 1/4 Liter:

1,828 gr. $BaSO_4$

herrührend von schwefliger Säure und Schwefelsäureanhydrid lieferte. Daraus berechnen sich in der Gesamtmenge der Absorptionsflüssigkeit:

1,36 gr. SO_2 und 0,81 gr. SO_3.

Da nun 0,81 gr. SO_3 zu ihrer Bildung

$$\frac{64}{80}\ 0{,}81 = 0{,}65 \text{ gr. } SO_2$$

verbrauchten, so waren im Ganzen:

$$0{,}65 + 1{,}36 = 2{,}01 \text{ gr. } SO_2 = 0{,}79 \text{ Liter}$$

(bei 728 mm B und 21° C T) mit 1,98 Liter Luft (insgesamt 2,77 Liter Gas) in 45 Min. durch den Apparat geschickt worden und haben sich daraus 0,81 gr Schwefeltrioxyd = 40,3% der schwefligen Säure gebildet.

Die folgenden Versuche sind nachstehend tabelliert und ist der besseren Uebersicht halber Versuch 16 nochmals mit angeführt.

Tabelle 23.

15 Ampère; 728 mm B; 21° C. T.; Versuchsdauer: 45 Min.

Versuchsnummer	16.	17.	18.	19.
Volt	4—4,5	4—4,5	12	12
Gew. d. Ba SO_4 herrührend v. SO_3	2,359	2,475	2,941	2,9124
Gew. d. Ba SO_4 herrührend v. $SO_2 + SO_3$	7,312	7,908	8,0448	7,9284
SO_2 in gr	2,01	2,17	2,21	2,19
SO_2 in Liter	0,79	0,85	0,86	0,85
Luftmenge in Litern	1,98	2,13	2,15	2,13
Gesamtgasmenge	2,77	2,98	3,01	2,98
Gebildetes SO_3 in gr	0,81	0.85	1,01	1,00
SO_3 in %	40,30	39,17	45,80	46,01

b) Zum Schluss studierte ich noch ein Gemisch von der Zusammensetzung:

Schwefeldioxyd 9,2%
Luft . . . 90,8%

entsprechend einem Verhältnis:

$$SO_2 : O_2 = 1 : 2.$$

Die Erscheinungen im Apparat sind die gleichen wie bei den Versuchen 12—15. Auch hier hatte sich nach ca. ½ Stunde im Kolben soviel Schwefeltrioxyd in eisartigen Krystallen angesetzt, dass man nicht mehr hindurchsehen konnte. Die vier quantitativen Versuche mögen nachstehend folgen.

Tabelle 24.

15 Ampère; 730 mm B; 21° C. T.; Versuchsdauer: 45 Min.				
Versuchsnummer	20.	21.	22.	23.
Volt	4,5—5	4,5—5	12	12
Gew. d. Ba SO_4 herrührend v. SO_3	1,834	1,7766	2,009	1,9514
Gew. d. Ba SO_4 herrührend v. SO_2+SO_3	2,6368	2,5848	2,676	2,552
SO_2 in gr	0,72	0,71	0,734	0,699
SO_2 in Liter	0,28	0,28	0,28	0,27
Luftmenge in Liter	2,76	2,76	2,76	2,65
Gasamtgasmenge	3,04	3,04	3,04	2,92
Gebildetes SO_3 in gr	0,628	0,610	0,69	0,668
SO_3 in %	86,98	85,91	94,00	95,56

Vergleicht man die Tabellen 20 und 22 mit den Tabellen 23 und 24, so findet man, dass bei Anwendung von Luft und schwefliger Säure eine noch etwas grössere Ausbeute an Schwefeltrioxyd erzielt wird, als bei Verwendung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Jedenfalls ist dies, wie anfangs vermutet wurde, auf die gleichzeitige Bildung von Stickoxyd in der Hochspannungsflamme zurückzuführen.

IV. Synthese von Cyanwasserstoffsäure.

Wird ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff der Wirkung von Induktionsfunken ausgesetzt, so bildet sich Blausäure[1]. Da sich Acetylen aus seinen Elementen aufbauen lässt, so ist dies eine Synthese der Cyanwasserstoffsäure. Es lag nun der Gedanke nahe, auch zu dieser Säure zu gelangen, wenn allgemein Kohlenwasserstoffe mit Stickstoff zusammen der hohen Temperatur der Hochspannungsflamme ausgesetzt werden.

Zunächst wurden einige Versuche mit Kohlenwasserstoffen allein, dann unter Beimischung von Stickstoff und Wasserstoff ausgeführt. Erstere hatten nur den Zweck, einigen Aufschluss über das Verhalten der Kohlenwasserstoffe der Flamme gegenüber zu verschaffen.

Das

Aethylen,

welches ich zuerst untersuchte, stellte ich mir in grösseren Mengen wie folgt dar:

In einem Rundkolben von 2—3 Liter Inhalt wurde ein Gemisch von 60 gr. Alkohol und 480 gr. conc. Schwefelsäure mit soviel Bimsstein in kleinen Stücken und grobem Pulver versetzt, bis die Masse dickflüssig war. Beim Erhitzen auf dem Sandbad trat nach einiger Zeit lebhafte Gasentwicklung auf. Das Gas passierte zunächst eine Woolfsche Flasche mit conc. Schwefelsäure, um Alkohol- und Aetherdämpfe zurückzuhalten; hierauf mehrere Waschflaschen mit Kalilauge, um die besonders gegen den Schluss der Reaktion zu mächtig auftretende schweflige Säure zu absorbieren. Es trat oft soviel Schwefeldioxyd auf, dass während der Operation neue Waschflaschen mit Kalilauge eingeschaltet werden mussten. Das Aethylen wurde schliesslich in einem Gasometer aufgefangen.

Die Erscheinungen, welche beim Durchgang des Hochspannungsstromes durch das Aethylen auftraten, waren die folgenden: Bei einer Elektrodenentfernung von 4 mm findet der Stromübergang unter Bildung eines kleinen gelben Flämmchens und sofortiger Abscheidung von Kohlenstoff

[1]) Berthelot, Compt. rend. 67, 1141.

unter intensivem Aufleuchten statt. In kürzester Zeit ist der Zwischenraum der Elektroden durch den moos- und fadenartig abgeschiedenen Kohlenstoff überbrückt, wodurch die Flamme erlischt und die Spannung im Primärstromkreis auf 0 herabgeht. Durch Auseinanderschrauben der Elektroden bis das Kohlenfädchen abreisst, lässt sich das intensive Aufleuchten der Flamme wieder erreichen und die Spannung steigt dementsprechend in die Höhe; doch nur für kurze Zeit, bis wieder Ueberbrückung des Elektrodenzwischenraumes durch abgeschiedenen Kohlenstoff erfolgt. Der mächtigen Kohlenstoffabscheidung nach wird das Aethylen glatt gespalten. Das den Kolben verlassende Reaktionsgas wurde analysiert; doch sind die gefundenen Zahlen zu unzuverlässig, da die Flamme zu ungleichmässig brannte. Es wurde nur konstatiert, dass sich neben viel Wasserstoff geringe Mengen von Methan und ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet hatten. Ob die letzteren nichtzersetztes Aethylen, oder auch Acetylen waren, wurde nicht entschieden.

Ich leitete nun neben Aethylen Ammoniak mit ein. Ist das Ammoniak im Ueberschuss, so hört die Kohlenstoffabscheidung auf und der noch an den Elektroden haftende Kohlenstoff verbrennt in dem Stickstoff-Wasserstoffgemisch, entstanden durch Dissociation des Ammoniaks, zu Blausäure, die am Geruch und mittels der Berliner-Blaureaktion nachgewiesen wurde. Lässt man soviel Ammoniak mit dem Aethylen eintreten, dass keine Kohlenstoffabscheidung stattfindet, so haben wir zwischen den Elektroden ein gelblich-weisses Band, während der Kolben einen violetten Farbenschimmer zeigt. Um einen annähernd genauen Wert für die gebildete Cyanwasserstoffsäure zu haben, leitete ich das Gasgemisch in langsamem Strome durch den Apparat. Die einzelnen Geschwindigkeiten waren so reguliert, dass keine Kohlenstoffabscheidung eintrat, was ich erreichte, wenn das Ammoniak ungefähr die dreifache Geschwindigkeit des Aethylens besass. Die Gasgeschwindigkeit betrug ungefähr 1—1,2 Liter pro Stunde. Das den Kolben verlassende Reaktionsgas gab in drei Waschflaschen

mit Kalilauge seine Blausäure ab und wurde letztere als Cyansilber gewichtsanalytisch bestimmt.

Tabelle 25.

Elektroden-Entfernung	Ampère	Volt	Gasgeschwindigk.	Versuchsdauer	Blausäure
ca. 0,4 cm	15	5	1—1,2 Liter pro Stunde	10 Min.	0,18 gr

Aehnlich muss sich

Acetylen

verhalten. Ich entwickelte das Gas aus Calciumcarbid und Wasser und leitete es zunächst in ein Reservoir, das in einer grossen, mit conc. Kochsalzlösung gefüllten Flasche bestand, welch' letztere mit einer höher stehenden communicierte, wodurch ermöglicht wurde, Gas mit beliebiger Geschwindigkeit zu entnehmen.

Mit Ammoniak gemischt, zeigt das Acetylen die gleichen Erscheinungen wie das Aethylen. Es entsteht ebenfalls Blausäure, die qualitativ nachgewissen wurde.

Da das Ammoniak in der Flamme sofort in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt, so musste die Blausäure auch entstehen, wenn an Stelle von Ammoniak ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 mit Acetylen der heissen Flamme ausgesetzt wurde, was nachfolgende zwei Versuche auch bestätigten.

Ich füllte zunächst den Glaskolben mit dem Stickstoff-Wasserstoffgemisch und schaltete den Strom ein. Liess ich nun langsam Acetylen mit eintreten, so bildete sich nach und nach um das zartgelbe Flämmchen obigen Gemisches eine schwach violette Aureole, die mit zunehmender Acetylengeschwindigkeit immer grösser wurde. Steigert man letztere immer mehr, so kommt plötzlich ein Punkt, bei welchem Kohlenstoffabscheidung beginnt; die anfangs intensiv glühenden Platinelektroden hören sofort zu glühen auf. Der Kohlenstoff, wenn seine Menge nicht zu gross ist, verbrennt unter lebhafter Lichtentwicklung zu Cyanwasserstoff. Eine vollständige Verbrennung lässt sich erzielen, wenn man die Acetylenzufuhr auf ein Minimum herabsetzt oder ganz abstellt.

Folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Menge der gebildeten Blausäure. Die Geschwindigkeit des Acetylenstromes betrug hier auch ungefähr $^1/_3$ derjenigen des Stickstoff-Wasserstoffgemisches.

Tabelle 26.

Entfernung	Ampère	Volt	Versuchsdauer	Gasgeschwindigk.	H C N
1 cm	15	7,5—8	5 Min.	ca. 2 Liter pro Stunde	0,033 gr
1 cm	15	7,5—8	5 Min.	ca. 2 Liter pro Stunde	0,045 gr

Hieran schlossen sich noch einige Versuche, die ich mit Leuchtgas und Stickstoff, Benzol und Ligroin mit Stickstoff ausführte. Die Erscheinungen im Apparat sind die gleichen, wie bei den bereits behandelten Gasen. Es findet auch Kohlenstoffabscheidung statt; beim Leuchtgas ist dieselbe etwas geringer, sodass bei ihm mit der Gasgeschwindigkeit etwas in die Höhe gegangen werden konnte. Stark ist indessen die Kohlenstoffabscheidung bei den beiden flüssigen Kohlenwasserstoffen. Dieselben befanden sich in einem Fläschchen, in welchem sich der darüberstreichende Stickstoff mit ihren Dämpfen sättigen konnte. Die Kohlenstoffabscheidung ist hier so massenhaft, dass ich noch Wasserstoff mit einblasen musste, um sie einigermassen herabzudrücken. Die gefundenen Werte für Blausäure sind aus nachstehenden Tabellen ersichtlich.

I. Leuchtgas und Stickstoff.

Tabelle 27.

No.	Elektrod.-Entferng	Ampère	Volt	Gasgeschwindigk.	Versuchsdauer	Blausäure
1.	0,4 cm	16	5,5	ca. 4 Liter	15 Min.	0,101 gr
2.	0,4 «	16	5	pro Stunde	15 «	0,08 «

II. Stickstoff, Benzol und Wasserstoff.

Tabelle 28.

No.	Elektrod.-Entferng.	Ampère	Volt	Gasgeschwindigk.	Versuchsdauer	Blausäure
3.	0,4 cm	16	5	ca. 10 Liter pro Stunde	7 Min.	0,05 gr

III. Stickstoff, Ligroin und Wasserstoff.

Tabelle 29.

No.	Elektrod.-Entferng.	Ampère	Volt	Gasgeschwindigk.	Versuchsdauer	Blausäure
4.	0,4 cm	16	5	ca. 12 Liter pro Stunde	10 Min.	0,04 gr

Die oben besprochenen Versuche hatten nur den Zweck, zu konstatieren, ob Cyanwasserstoffsäure überhaupt gebildet wird und in welchen Mengen dies beiläufig der Fall ist.

Ich ging nun daran, durch Verwendung verschiedener Gasgemische die Bedingungen für eine möglichst ausgiebige Blausäurebildung aufzufinden. Gleichzeitig wurde besonderes Gewicht darauf gelegt, dass dabei möglichst geringe Kohlenstoffabscheidung eintrat.

Zunächst wurden zwei Versuche mit

Stickstoff und Acetylen

ausgeführt. Bei Versuch I hatte das Gemisch die Zusammensetzung:

Acetylen = 10%
Stickstoff = 90%. —

Nach Stromschluss findet starke Kohlenstoffabscheidung statt. An den Elektrodenspitzen setzt sich der ausgeschiedene Kohlenstoff strauchartig an und nimmt der Strom abwechselnd auf den einzelnen Aestchen seinen Uebergang. Aus den Elektroden selbst wachsen pilz- und baumartige Gebilde von feinem Kohlenstoff heraus; einige bis zu 2 cm Höhe. Auch die Kolbenwand beschlägt sich mit fein verteiltem Kohlenstoff, der sich im Laufe des Versuches so anhäuft, dass der Strom schliesslich seinen Weg durch den besser leitenden Kohlenstoff entlang der Kolbenwand nimmt und den Kolben infolge der ungleichmässigen Erwärmung zum Springen bringt. Um den Maximalwert für Cyanwasserstoff, d. h. die Menge der sich nach Einstellung des Gleichgewichts im Kolben gebildeten zu bestimmen, wurde wie bei anderen Versuchen so verfahren, dass das Gas einige Zeit im Kolben gelassen wurde. In Abständen von 10 Minuten wurden jeweils 100 ccm Gas über Quecksilber abgesaugt und frisches

Gas in den Kolben nachgedrückt, um einen Unterdruck zu vermeiden. In den 100 ccm Reaktionsgas wurde die Blausäure durch Absorption in einer Pipette mit salpetersaurer Silbernitratlösung bestimmt. Es ergaben sich im Mittel 4—6% Cyanwasserstoff. Ich merkte indess bald, dass das aus der Pipette austretende Gas noch nach Blausäure roch und ist anzunehmen, dass dieselbe in den wenigen Minuten ihrer Berührung mit der Silberlösung nicht ganz absorbiert wird. Ich führte daher die Bestimmungen wie folgt aus: Mehrere 150 ccm fassende Fläschchen wurden mit 25 ccm Kalilauge gefüllt und dienten evakuiert der Reihe nach zur Aufnahme von je 100 ccm des Reaktionsgases. Die Blausäure konnte sich so während der ganzen Dauer des Versuches mit der Lauge umsetzen. Durch Titration mit einer gasnormalen Silberlösung wurden die Werte für Cyanwasserstoff gefunden. Diese Bestimmungsmethode gab die zuverlässigsten Zahlen und wurde für die Folge stets verwendet. Die in untenstehender Tabelle zusammengestellten Werte für Blausäure variieren etwas; es hat dies in der starken Kohlenstoffabscheidung seinen Grund.

Tabelle 30.

Versuchsreihe	Elektrodenentfernung	Ampère	Volt	Vol % Cyanwasserstoffsäure					
				1.	2.	3.	4.	5.	6.
I.	0,6—0,7	15	7—8	5,8	6,4	6,0	6,2	6,4	6,2
II.	cm	20	10—11	6,4	6,0	6,6	6,2	6,4	6,4

Wie aus der Tabelle ersichtlich, stellt sich im Kolben ein Gleichgewicht ein und zwar derart, dass im Mittel 6,25 Vol % Cyanwasserstoff gebildet werden.

Versuch II. Ein Gasgemisch von der Zusammensetzung:

Acetylen = 7,8%
Stickstoff = 92,2%

gab ebenfalls starke Kohlenstoffabscheidung und lieferte im Mittel auch 6% Blausäure.

Ich versuchte nun durch Zumischen von Wasserstoff die Kohlenstoffabscheidung auf ein Minimum herabzudrücken, was mir auch gelang.

Stickstoff, Acetylen und Wasserstoff

Versuch I. Bei einem Gasgemisch der Zusammensetzung:

Acetylen: 9,2%
Wasserstoff: 77,4%
Stickstoff: 13,4%

ist die Kohlenstoffabscheidung erheblich geringer. Der Kohlenstoff scheidet sich spiessförmig an den Spitzen der Elektroden ab und müssen die Elektroden von Zeit zu Zeit verschraubt werden, um ein Zusammenwachsen derselben zu verhindern. Zeitweilig fällt ein derartiges Spitzchen, das bis 1,5 cm lang werden kann, ab: wodurch momentan der Elektrodenabstand bedeutend vergrössert wird und der Lichtbogen abreisst. Die in Pausen von 10 Minuten entnommenen Gasproben ergaben nachstehende Werte für Blausäure:

Tabelle 31.

Ampère	Volt	Entferng. in cm	Vol. % Blausäure
15	5	0,4	9,7 %
15	5	0,4	9,7 «
15	3,5	0,2	10,0 «
15	5	0,4	10,2 «
15	4,5	0,3	9,8 «
15	5	0,4	9,8 «
15	5	0,3	9,6 «
15	5	0,4	9,7 «
15	7—7,5	1,0	9,8 «
15	7—7.5	1,0	9,8 «
18	16	1,5	10,2 «
18	16	1,5	9,8 «

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass sich im Mittel 9,84% Cyanwasserstoff bilden. Zugleich sieht man, dass bei verschiedenen Entfernungen und Stromverhältnissen die Ausbeute nicht wesentlich variiert.

Versuch II. Bei einem Gemisch, bestehend aus:

Acetylen: 8,2%
Stickstoff: 56,6%
Wasserstoff: 35,2%

wurde das aus dem Kolben austretende Reaktionsgas auf Kohlenwasserstoffe untersucht; doch liessen sich darin keine

constatieren. Das Acetylen wird glatt gespalten, ohne gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu bilden und stellt sich zwischen den Komponenten: Stickstoff, Wasserstoff und Cyanwasserstoff ein Gleichgewicht ein. Auch hier ist die Kohlenstoffabscheidung eine minimale. Die Blausäure ergab im Mittel 9,77 Vol. %.

Wie man aus den beiden letzten Versuchen ersieht, lässt sich durch ein günstiges Mengenverhältnis von Kohlenwasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff die Kohlenstoffabscheidung bedeutend verringern. Es lag nun der Gedanke nahe, ob dies nicht auch ohne Beimischen von viel überschüssigem Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff zu erreichen sei, der im Molecül neben viel Wasserstoff wenig Kohlenstoff enthält. Ein solcher Kohlenwasserstoff ist das Methan und mögen zum Schlusse drei Versuche mit diesem Gas folgen.

Das Methan stellte ich mir durch Erhitzen von wasserfreiem Natriumacetat mit Natronkalk dar. Es wurde mit dem nötigen Stickstoff bezw. Stickstoff und Wasserstoff in dem beim Acetylen beschriebenen Reservoir gemischt.

In Versuch I wurde Methan und Stickstoff im Verhältnis 1:1 allein der hohen Temperatur der Hochspannungsflamme ausgesetzt und zeigte dieses Gemisch noch starke Kohlenstoffabscheidung Die Werte für Cyanwasserstoff sind aus Tabelle 32 ersichtlich.

Die Ausbeute mit 11,82% Cyanwasserstoff ist hier eine gute.

Da wie bereits erwähnt, die Kohlenstoffabscheidung verhältnismässig stark ist, so musste ich noch Wasserstoff mit einführen.

Tabelle 32.

Entferng.	Ampère	Volt	Blausäure
2—3 mm	15	4	11,7%
0,3 cm	15	4—4,5	11,2 «
0,3 «	15	4—4,5	11,7 «
0,4 «	15	4,5	11,7 «
0,4 «	15	4,5	11,9 «
0,4 «	15	4,5	11,7 «
1,0 «	15	7—7,5	12,1 «
1,0 «	15	7—7,5	11,7 «
1,5 «	15	8—9	11,8 «
1,5 «	18	17	11,8 «
1,5 «	18	17	11,7 «

Versuch II. Bei Verwendung eines Gemisches bestehend aus: 18,7% Methan,
64,2 « Wasserstoff,
17,1 « Stickstoff
findet nur mehr minimale Kohlenstoffabscheidung statt. Die Werte für Blausäure sind aus der Tabelle 33 ersichtlich.

Versuch III. Ein Gemisch von:
8,5% Methan,
70,0 « Wasserstoff,
21,5 « Stickstoff
gibt keine Kohlenstoffabscheidung mehr. Zwischen den Elektroden lässt sich ein schmales, weisses Lichtband beobachten. An den Elektroden selbst findet von Zeit zu Zeit ein starkes Aufblitzen statt, wahrscheinlich von verbrennendem Kohlenstoff herrührend. Der Kolben strahlt in schön violettem Licht. Die Ausbeuten an Blausäure sind aus Tabelle 34 ersichtlich.

Tabelle 33.

Entferng. in cm	Ampère	Volt	Blausäure
0,5	15	5,5	8,3 %
0,5	15	5,5	8,3 «
0,5	15	5,5	8,5 «
0,5	15	5,5	8,3 «
0,5	15	5,5	8,3 «
1,0	15	7,5—8	8,3 «
1,0	15	7,5—8	8,3 «
1,5	15	8	8,5 «
1,5	15	8	8,3 «
1,5	18	17—17,5	8,4 «
1,5	18	17—17,5	8,3 «

Tabelle 34.

Entferng. in cm	Ampère	Volt	Blausäure
0,4	15	6,5	5,8 %
0,4	15	6,5	5,8 «
0,4	15	6,5	6,0 «
0,4	15	6,5	6,2 «
1,0	15	8	6,2 «
1,0	15	8	6,2 «
1,0	15	8	6,0 «
1,5	15	10	6,2 «
1,5	15	9,5—10	6,2 «
1,5	15	9,5—10	6,2 «

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, werden die Kohlenwasserstoffe leicht und glatt in ihre Komponenten gespalten, welch' letztere dann mit dem Stickstoff zur Bildung von Cyanwasserstoffsäure reagieren.

Ich dachte nun auch zu letzterer Verbindung zu gelangen, wenn ich eine andere Kohlenstoffverbindung, z. B. Kohlenoxyd mit Wasserstoff und Stickstoff gemengt der hohen Temperatur der Flamme aussetzen würde. Mein Augenmerk fiel hier zunächst auf das Mischgas, ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff. Da die Kohlensäure bei diesem Prozess infolge Wasserbildung störend wirkt, stellte ich mir ein

Mischgas

von nachstehender Zusammensetzung her:

Wasserstoff	=	19,9 %
Kohlenoxyd	=	25,2 «
Stickstoff	=	54,8 «
		99,9 %

Es entspricht dieses Gasgemisch einem Mischgas von mittlerer Zusammensetzung, in welchem die Kohlensäure auf Kohlenoxyd berechnet ist. Die Gase Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff mischte ich in dem oben angeführten Verhältnis in einem Gasometer.

Das Gemisch zeigt beim Durchgang des Stromes eine zart blau-grüne Flamme, die bei 3,5 cm Elektrodenentfernung ihre höchste Höhe mit ca. 2,5 cm erreicht. Die Stromverhältnisse sind nachstehend aufgeführt:

Tabelle 35.

Elektroden-Entfernung	Ampère	Volt
0,4 cm	15	5
1,0 «	15	8
1,5 «	15	12
2,0 «	15	14
2,5 «	15	18
3,0 «	15	21
3,5 «	15	22,5

Die Bildung von Blausäure, die ich vermutete, trat nur in äusserst geringem Masse ein. Ich leitete das den

Kolben verlassende Reaktionsgas in langsamem Strome durch ein Waschfläschchen mit Silbernitrat (salpetersaure Lösung). Nach ½ Stunde war eine schwache Trübung von Cyansilber eingetreten. Auch leitete ich das Gas durch eine alkalische Ferrosulfatlösung; nach ½ Stunde fügte ich Salzsäure hinzu, worauf eine grünliche Färbung mit nachfolgender schwacher Ausscheidung von blauen Flocken (Berliner Blau) eintrat, was ebenfalls auf Bildung von Blausäure in geringen Spuren schliessen lässt. Das Gas hatte sich in seiner Zusammensetzung nicht geändert, wenigstens liess sich dies durch die Gasanalyse nicht konstatieren.

Der Versuch zeigt, dass sich der zur Bildung von Blausäure unbedingt nötige Kohlenstoff nur in sehr minimaler Menge aus dem Kohlenoxyd bildet, d. h. die Temperatur der Flamme ist nicht hoch genug, eine weitgehende Dissociation des Kohlenoxyds herbeizuführen. Selbst ein Versuch mit grösserer Energie (20 Ampère und 8 Volt) führte zu keinem Resultat.

Ich dachte nun durch Anordnung von Kohleelektroden in einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff zu einer Reaktion des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff zu gelangen. Zu diesem Zweck verwendete ich zwei Kohlenstäbchen von 2 mm Durchmesser, die ich durch Korke in die Tuben des Kolbens einführte. Die Kohle glüht an der Spitze intensiv, ein Licht gleich dem einer Bogenlampe aussendend. Die Flamme zartgelb hat die Gestalt der Luftflamme. Cyanwasserstoffsäure lässt sich in dem Grade, wie bei dem vorhergehenden Versuch nachweisen. Die Stromverhältnisse sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Tabelle 36.

Entfernung in cm	Ampère	Volt
0,4	15	4,0
1,0	15	7,0
1,5	15	10,5
2,0	15	14
2,5	15	16,5

Ich dachte nun durch Anwendung von Stickstoff im status nascens, erhalten durch Dissociation von Ammoniak

eine energischere Reaktion desselben mit dem Kohlenoxyd, d. h. dem Kohlenstoff des letzteren zu erzielen und studierte ich daher ein Gasgemisch, das aus

49,7% Kohlenoxyd und
50,1% Ammoniak

bestand. Mittels T-Rohres gelangten beide Gase miteinander in den Glaskolben. Wie bei den Versuchen mit schwefliger Säure, gestattete eine Abzweigung vor Eintritt in den Kolben Gasproben zur Analyse zu entnehmen. Die einzelnen Gasgeschwindigkeiten wurden solange variiert, bis ich mit obigen Zahlen nahe an das Verhältnis CO : NH_3 = 1 : 1 gelangt war. Nachdem alle Luft aus dem System verdrängt war, wurde der Strom geschlossen. Es tritt ein zart-blau-grünes Flämmchen auf, das mit zunehmender Entfernung wächst, um bei 3 cm Elektrodenentfernung eine Höhe von ca. 3 cm zu erreichen. Das Gas wurde in langsamem Strome durch den Kolben geschickt und liess sich in dem denselben verlassenden Gas Blausäure, sowohl am Geruch als auch mittels Silbernitrat (salpeters. Lösung) und der Berliner-Blaureaktion nachweisen. Im Kolben selbst schlägt sich an kälteren Stellen nach einiger Zeit Wasser nieder und im unteren Teil desselben liessen sich nach beendigtem Versuch Kryställchen von Cyanammonium nachweisen.

Eine Einstellung des Gleichgewichts ist in anbetracht der vielen Componenten hier compliciert und bei meiner Versuchsanordnung nicht möglich, da sich Wasser abscheidet, das Ammoniak, Blausäure u. s. f. zur Lösung bringt und so das Gleichgewicht verschiebt.

Es lag dies auch gar nicht im Rahmen meiner Versuche; ich wollte nur constatieren, ob durch Zumischen von Ammoniak, bezw, atomistischem Stickstoff zum Kohlenoxyd der Zerfall des letzteren gesteigert wird. Die gebildete Blausäure, die ja auch nur in Spuren auftritt, wurde wie folgt bestimmt: Der Kolben war abgesperrt und wurden in Abständen von 10 Minuten jeweils 100 ccm über Quecksilber abgesaugt und ebensoviel frisches Gas in den Apparat nachströmen lassen, um einen Unterdruck zu vermeiden. Die 100 ccm Reaktionsgas wurden in ein Fläschchen von ca.

150 ccm Inhalt gedrückt. Das Fläschchen enthielt 25 ccm Kalilauge und war evacuiert. Nach wiederholtem Umschütteln war die Blausäure an Kali gebunden; das Fläschchen wurde wieder evacuiert und konnte wieder 100 ccm Gas aufnehmen. Dies wiederholte ich so oft, bis im Fläschchen eine grössere Menge von Cyankalium sich gebildet hatte, was nach 10maliger Operation erreicht war. Die Blausäure wurde dann mit einer gasnormalen Silbernitratlösung titrimetrisch bestimmt und ergaben die gefundenen Zahlen durch 10 dividiert die Vol. % Cyanwasserstoffsäure. Die so gefundenen Werte sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

Wie man sieht, ist die Ausbeute an Blausäure sehr minimal, was in der äusserst geringen Dissociation des Kohlenoxyds seinen Grund hat.

Tabelle 37.

Entfernung in cm	Ampère	Volt	Vol. % Blausäure
0,4	15	5	0,23
1,0	15	7—7,5	0,22
1,5	15	11	0,21
2,0	15	13	0,21
2,5	15	15	0,21
1,0	20	9	0,23

Aus der Tabelle ersieht man, dass bei kleiner Flamme oder grösserer Energiezufuhr die Ausbeute an Blausäure eine grössere ist, was mit der Temperatur der Flamme, wie auch bei anderen Versuchen in Zusammenhang zu bringen ist. Die Werte liegen in Wirklichkeit etwas höher, da durch das sich gleichzeitig bildende Wasser ein Teil der Säure absorbiert wird.

Dass die Bildung der Cyanwasserstoffsäure unter Anwendung von Kohlenoxyd als Kohlenstoff liefernde Verbindung im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen eine so minimale ist, ist nur der schwereren Dissociation des Kohlenoxyds bei den Temperaturen der Hochspannungsflamme zuzuschreiben. Das Kohlenoxyd ist eine sehr beständige Verbindung und ist im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen im Wechselstromlichtbogen noch existenzfähig.

V. Ueber die Temperatur der Flamme.

Wie aus den bei den einzelnen Versuchen angeführten Energiemengen hervorgeht, muss die Temperatur der Hochspannungsflamme eine sehr hohe sein. Um dieselbe annähernd zu bestimmen, führte ich einige Versuche in der Luftflamme mit dem Le Chatelier'schen Platin-Platinrhodium-Element aus. Die Drähte desselben waren durch passende Porzellanröhren geführt und isoliert, und wurde die Lötstelle von oben her in die im Kolben brennende Flamme allmählich eingesenkt. Bei einer Elektrodenentfernung von 4 cm circulierte in der Primärwicklung ein Strom von 23 Ampère mit der Spannung 17 Volt. Die Flamme hatte dabei eine Höhe von ca. 9 cm. In den oberen Teil der Flamme eingesenkt, zeigte das Thermoelement sofort 900—1000°; in einer Entfernung von 2 cm über den Elektroden stieg die Temperatur sofort auf 1450°. Nachdem das Voltmeter ausgeschaltet worden war, senkte ich die Lötstelle noch tiefer in die Flamme, worauf bald Abschmelzen der Lötstelle eintrat. Selbst bestes Berliner Porzellan schmilzt in der Flamme zusammen, was ich bei den Luftversuchen, die Gase aus der Flamme abzusaugen, beobachtete; die Oeffnungen der Porzellanröhren schmolzen bald zu. Da derartige Schmelzungen in Flammen immer niedrigere Temperaturen anzeigen, als in denselben wirklich herrschen, so ist anzunehmen, dass in der Hochspannungsflamme Temperaturen über 1800° vorhanden sind. Ordnet man die Platinelektroden vertikal übereinander an, so schmilzt die obere Elektrode in kürzester Zeit zu einer Kugel zusammen.

Le Chatelier[1]) hat sich mit dem Zerfall der Kohlensäure beschäftigt und eine Tabelle aufgestellt, mittels der bei einem gegebenen Druck aus der Grösse der Dissociation die Temperatur abgeleitet werden kann. Muthmann und Hofer[2]) haben den Zerfall der Kohlensäure in der Hochspannungsflamme studiert und zunächst mittels Thermoelement konstatiert, dass die Temperaturen in der Kohlen-

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 2, 782.
[2]) Berichte 36, 443.

säure ähnliche sind, wie die in der Luftflamme. Vollständig würde diese Uebereinstimmung sein, wenn die Leitfähigkeit der Kohlensäure für die Elektrizität dieselbe wäre, wie diejenige der Luft, was nicht genau zutrifft. Sie erhielten immerhin Vergleichswerte, die eine Uebertragung der aus der Dissociation der Kohlensäure berechneten Temperatur auf die Luftversuche bei entsprechender Elektrodenentfernung und Ampèrezahl gestatten.

Die von Muthmann-Hofer aus der Dissociation der Kohlensäure und der Le Chatelier'schen Tabelle gefundenen Temperaturen sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Tabelle 38.

Elektrod.-Entferng.	0,4 cm	1,0 cm	1,5 cm	3,5 cm
Ampère	15—16	15	15	17
Volt	5	8	12	20
Temperat.	1740°	1825°	1800°	1590°

Wie man sieht, schwanken die Werte innerhalb weiter Grenzen und sind diese zweifellos noch Minima. Die wirkliche Temperatur der Flamme wird noch mehrere 100° höher liegen können, da ja beim Austritt des Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisches aus der Flamme in gewissem Umfang wieder Association eintritt. Der Wert bei 0,4 cm Elektrodenabstand liegt mit 1740° entschieden zu tief, denn wie sich bei sämtlichen von mir angestellten Versuchen herausstellte, muss die Temperatur der kleinen Flamme eine höhere sein als die der grossen, was ja auch physikalisch leicht zu erklären ist. Bei der grossen Flamme hat die entwickelte Wärmemenge ein viel grösseres Gasvolumen zu erhitzen, als wie bei der kleineren Flamme. Theoretisch ist die Wärmemenge proportional dem Quadrat der Stromstärke und proportional der Länge der Funkenstrecke und umgekehrt proportional dem Querschnitt der Flamme. Der niedere Wert bei einer Elektrodenentfernung von 0,4 cm ist einer schlechten Durchmischung des Gases zuzuschreiben.

Besser mit obiger Tatsache stimmen die 3 anderen Werte überein und besonders charakteristisch ist die Temperatur von 1590° bei einem Elektrodenabstand von 3,5 cm.

Wie ja bereits erwähnt, sind dies nur Annäherungswerte; doch war es interessant zu erfahren, in welchen Grenzen sich die Temperaturen des Wechselstromlichtbogens ungefähr bewegen.

Anmerkung. Nernst[1]) bestimmt in seiner Abhandlung «Ueber die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen» die Temperatur, bei welcher rund 3,6 Volum-Prozent Stickoxyd entstehen, zu 2500°; ein Wert, der mit meiner zuletzt aufgestellten Behauptung wohl in Einklang zu bringen ist.

[1]) Aus den Nachrichten der k. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse 1904, Heft 4.

Anhang.

Aehnlich den im Vorausgehenden behandelten Gasen und Gasgemischen müssen sich auch Flüssigkeitsdämpfe verhalten. Sie werden je nach ihrem Zusammenhang zerfallen in ihre sie aufbauenden Elemente oder beständigere Verbindungen der letzteren untereinander liefern.

Bei der Synthese der Cyanwasserstoffsäure wurde schon das Verhalten von zwei Flüssigkeiten (Benzol und Ligroin) der hohen Temperatur der Flamme gegenüber studiert. In folgendem seien noch einige mehr qualitative Versuche mit Alkoholen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser beschrieben. Da die hier verwendete Apparatur eine etwas andere ist, möge sie kurz erläutert werden.

Versuchsanordnung.

Die betreffenden Flüssigkeiten wurden in einem Literkolben zum Verdampfen gebracht. Um auf dem Weg zum Zersetzungsapparat eine Condensation der Dämpfe auszuschliessen, passierten letztere noch einen Ueberhitzer in Form einer kupfernen Schlange. Der Dampf wurde von oben in den Apparat, einen kleinen Glaskolben, eingeleitet. Letzterer ist in ein Luftbad aus Aluminiumblech eingebaut, das auf eine etwas über dem Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit liegenden Temperatur erhitzt wurde, damit sich im Innern des Kolbens kein Dampf kondensieren konnte. Unten an den Apparat schliesst sich ein Kühler aus Kupfer (bei den Chlor enthaltenden Flüssigkeiten aus Glas) an zur Verdichtung nicht zersetzter oder eventuell neu gebildeter Flüssigkeit. Der Kühler mündet in eine mit Eis gekühlte Vorlage. Aus letzterer führt noch ein Gasableitungsrohr zu einer Eudiometerröhre, oder einem

Gasometer, in welchem die auftretenden Gase gesammelt und gemessen werden konnten. Die ganze Apparatur ist aus Tafel II deutlich ersichtlich. Der zweite auf der Tafel aufgeführte Kühler diente zur Condensation der betreffenden Flüssigkeitsdämpfe, die verwendet wurden, um die Luft aus der Apparatur zu verdrängen. Der graduierte Cylinder gestattete schliesslich die so durchgeschickte Flüssigkeitsmenge zu messen und von der zum Versuch verwendeten in Abzug zu bringen.

I. Aethylalkohol.

Bei schon früher ausgeführten Versuchen über das Verhalten von Alkoholdampf beim Durchleiten durch glühende Röhren wurde gefunden, dass derselbe in: Wasserstoff, Methan, Aethylen, Acetylen, Benzol, Naphtalin, Kohlenoxyd, Acetaldehyd u. s. f. unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt wird. Ipatiew[1] fand, dass wasserfreier Aethylalkohol beim Durchleiten durch ein auf 600—700° erhitztes gläsernes Rohr verhältnismässig wenig zersetzt wird; in einem eisernen Rohr von 710—750° entstanden dagegen bedeutende Mengen Acetaldehyd, Paraldehyd, Wasser, brennbare Gase und gegen 3,5% Kohlenstoff. Deumann[2] erhielt beim Durchleiten der Dämpfe von Aethylalkohol durch ein glühendes Glasrohr ein Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. Saussure[3] fand in den Zersetzungsprodukten von Alkohol keinen Aldehyd, sondern nur Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd.

Den Alkoholdampf erzeugte ich durch Erhitzen von absolutem Alkohol in einem 1 Liter fassenden Glaskolben im Wasserbad. Um aus dem Apparat jede Spur von Luft zu entfernen, leitete ich zunächst Kohlensäure hindurch und verdrängte diese schliesslich durch Alkoholdampf.

Bei Stromschluss tritt sofort kräftige Kohlenstoffabscheidung ein, sodass die Elektroden des Oefteren auseinandergeschraubt werden mussten, um die Flamme zwischen den Elektroden zu erhalten. Letztere glühen nicht. Die

[1]) Chem. Central-Blatt 1901, I 826 u. Ber. 34, 596—600.
[2]) Gmelin's Handbuch, IV. Aufl. Bd. 4 551.
[3]) Gmelin's Handbuch, IV. Aufl. Bd. 4 552.

Hochspannungsflamme sendet ein intensiv weisses Licht aus. Bei der Elektrodenentfernung von 4—6 mm betrug die Stromstärke 15 Ampère, die Spannung 4—6 Volt im Primärstromkreis. Neben der Kohlenstoffabscheidung trat mächtige Gasentwicklung auf und brannte das erhaltene Gas ruhig mit blauer Flamme. Neben dem in die Vorlage destillierten, nichtzersetzten Alkohol konnte kein weiteres Reaktionsprodukt konstatiert werden; denn der aufgefangene Alkohol besass noch seinen normalen Siedepunkt.

Versuche, die annähernd Aufschluss über den Grad des Zerfalls des Alkohols bei einer gewissen Gasgeschwindigkeit geben, sind nachstehend aufgeführt.

Tabelle 39.

Versuchsnummer	1.	2.	3.	4.
Ampère	15	15	15	15
Volt	4—6	4—6	4—6	4—6
Barometerstand	726	728	728	725
Temperatur	18° C.	20° C.	20° C.	20° C.
Versuchsdauer	10 Min.	10 Min.	15 Min.	5 Min.
Gasmenge in Liter	16,5	18,2	28,5	6,9
Alkoholmenge vor dem Versuch	650 gr	650 gr	650 gr	650 gr
Alkoholmenge nach dem Versuch	631,6 gr	632,98 gr	621,49 gr	629,97 gr
Durchgeleitete Alkoholmenge	18,4 gr	17,02 gr	28,51 gr	20,03 gr
Alkohol in der Vorlage gemessen	12,15 gr	10,21 gr	17,73 gr	17,31 gr
Alkohol zersetzt	6,25 gr	6,81 gr	10,78 gr	2,72 gr
In %	33,96	40,01	37,81	13,57

Die Gasanalysen ergaben nachstehende Werte:

Tabelle 40.

No.	C_2H_2	C_2H_4	O_2	CO	CH_4	C_3H_8	H_2	N_2	Summa
1.	1,7	5,5	2,6	22,5	1,7	2,9	52,4	10,4	99,7
2.	2,0	5,4	2,5	21,8	2,0	2,5	53,6	10,0	99,8
3.	1,8	5,2	2,6	22,0	2,2	2,6	53,0	10,4	99,8
4.	2,3	4,6	2,6	20,9	1,9	2,8	54,2	10,4	99,7

Sauerstoff und Stickstoff stammen aus Kühler und Vorlage. Die Gasanalysen wurden wie folgt durchgeführt: Acetylen und Aethylen wurden zunächst zusammen als ungesättigte Kohlenwasserstoffe in einer Hempel-Pipette mit rauchender Schwefelsäure bestimmt. In einer weiteren Gasprobe Acetylen durch Absorption in ammoniakalischer Silberlösung und Aethylen in rauchender Schwefelsäure. Dann wurden Sauerstoff und Kohlenoxyd nacheinander zur Absorption gebracht. Hierauf wurde in einer abgemessenen mit einer bestimmten Luftmenge versetzten Probe der Wasserstoff mit Palladiumasbest bestimmt und schliesslich die gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Explosion in einer Glycerinpipette. In der Annahme, dass nur Methan und Aethan vorliegen, geschah die Berechnung dieser Gase aus den Gleichungen:

$$\text{I. } x + 2y = b$$

$$\text{II. } 2x + 2^1/_2\, y = a;$$

wobei x die Methan, y die Aethanmenge, b die Contraktion der Kohlensäure und a die Contraktion nach der Verpuffung vorstellt.

Wie man sieht, erleidet der Alkohol eine weitgehende Zersetzung und wäre dieselbe wahrscheinlich eine vollständige, wenn es möglich wäre, seine Dämpfe längere Zeit mit der heissen Flamme in Berührung zu lassen. Aldehyd wurde keiner gebildet; derselbe ist bei den hohen Temperaturen der Hochspannungsflamme nicht mehr existenzfähig.

II. Methylalkohol.

Methylalkohol zerfällt bei hoher Temperatur glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff. Dasselbe Resultat erhielt ich durch Einwirkung der heissen Flamme des Wechselstromlichtbogens auf die Dämpfe dieses Alkohols.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei Aethylalkohol. Die Luft im Apparat wurde auch zunächst durch Kohlensäure und diese dann durch Alkoholdämpfe verdrängt.

Zwischen den intensiv glühenden Elektroden ist keine Flamme zu beobachten. Kohlenstoffabscheidung findet nicht statt. Neben unzersetztem Alkohol entweicht in grossen Mengen ein Gas, das mit schön blauer Flamme verbrennt und sich als Gemisch von 1 Teil Kohlenoxyd und 2 Teilen Wasserstoff erwies. Der in die Vorlage destillierte, unzersetzte Alkohol besass noch seinen normalen Siedepunkt und konnte neben ihm kein weiteres Reaktionsprodukt konstatiert werden. In der folgenden Tabelle sind die Resultate dreier Versuche niedergelegt, die genügenden Aufschluss über den Grad des Zerfalls von Methylalkohol bei einer gewissen Gasgeschwindigkeit, Elektrodenentfernung unter bestimmten Stromverhältnissen geben. Die Elektrodenentfernung betrug bei diesen Versuchen stets 6 mm, wobei 15 Ampère und 7 Volt Spannung auftraten.

Tabelle 41.

Versuchsnummer	1.	2.	3.
Barometerstand	725	728	725
Temperatur	18° C.	18° C.	21° C.
Versuchsdauer	10 Min.	10 Min.	6 Min.
Gasmenge in Liter	15	15	6,7
Alkoholmenge vor dem Versuch	650 gr	650 gr	650 gr
Alkoholmenge nach dem Versuch	629,63 gr	629,79 gr	632,55 gr
Durchgeleitete Alkoholmenge	20,37 gr	20,21 gr	17,45 gr
Alkohol in der Vorlage	14,05 gr	13,81 gr	14,63 gr
Alkohol zersetzt	6,32 gr	6,40 gr	2,82 gr
In %	31,02	31,66	16,16

Aus dieser Tabelle sieht man, dass, wie bei Aethylalkohol und den früheren Versuchen mit Gasen der Grad der Zersetzung im Wesentlichen von der Gasgeschwindigkeit abhängt. Würde man den Alkoholdampf nicht kontinuierlich strömen, sondern im Apparat abgesperrt lassen, so ist anzunehmen, dass eine vollständige Zersetzung desselben in die angegebenen Substanzen eintreten müsste. Leider war es mir nicht möglich, dies durch den Versuch zu beweisen. Dass die Zersetzung eine vollständige sein wird, geht aber schon daraus hervor, dass die Reaktion nicht umkehrbar ist, dass also aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Methylalkohol nicht gebildet wird, was ich durch folgenden Versuch bestätigte: Ich setzte ein sorgfältig getrocknetes Gemisch aus 1 Teil Kohlenoxyd und 2 Teilen Wasserstoff in einem grossen Glaskolben der Wirkung der hohen Temperatur des Wechselstromlichtbogens aus. Die Erscheinungen im Kolben, wie Farbe und Grösse der Flamme, sowie die Stromverhältnisse sind ähnlich denen bei Mischgas beschriebenen.

Es wurde bei verschiedenen Elektrodenabständen das Gas längere Zeit im Kolben gelassen und dann analysiert; doch liess sich an dessen Zusammensetzung mittels Gasanalyse keine Veränderung konstatieren. Selbst ein Dauerversuch von 6 Stunden bei 1 cm Elektrodenentfernung mit 15 Ampère Stromstärke und 8 Volt Spannung in der Primärwicklung ergab keine Aenderung in der Gaszusammensetzung. Im unteren Teil des Kolbens hatte sich nach dieser Zeit ein Tröpfchen abgesetzt, das indes nur Wasser vorstellte. Die Entstehung des letzteren erklärt sich vielleicht aus einer kleinen Beimischung von Luft, bezw. Sauerstoff, doch kann auch eine geringfügige Reduktion von Kohlenoxyd durch Wasserstoff eingetreten sein, denn nach beendigtem Versuch erwiesen sich die beiden blanken Platinspitzen in einer Breite von 1,5 mm mit einer zarten Russschicht bedeckt. Alkohol wird also nicht gebildet und liegt demnach keine umkehrbare Reaktion vor. Bei längerer Einwirkung der heissen Flamme wäre also die Zersetzung der Alkohole eine vollständige.

III. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Beim Durchleiten von Chloroform durch ein dunkelrot glühendes, mit Asbest gefülltes Rohr, entstehen Salzsäure, Perchlorbenzol (C_6 Cl_6); Perchloräthan (C_2 Cl_6) und wenig Perchloräthylen (C_2 Cl_4)[1]. Nach Regnault und Kolbe[2] giebt Tetrachlorkohlenstoff, durch ein glühendes Rohr geleitet, neben Chlor, Perchloräthylen und Perchloräthan. In neuerer Zeit hat W. Löb[3] die Zersetzung beider Körper durch Wärme eingehender studiert, indem er ihre Dämpfe über einen Metalldraht (Eisen, Nickel, Platin), der durch Wechsel- oder Gleichstrom stark erhitzt wurde, streichen liess. Er erhielt neben geringer Kohlenstoffabscheidung dieselben Produkte.

Meine Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Versuchen mit Alkoholen. Nur verwendete ich hier wegen des Chlors einen Kühler aus Glas. Im Gegensatz zu den Versuchen von Löb findet hier an den Elektroden mächtige Kohlenstoffabscheidung statt, sodass die Aufrechterhaltung einer Elektrodenentfernung von 4—6 mm nur sehr schwierig gelang. Die dabei in der Primärspule auftretende Stromstärke schwankte mit einer Spannung von ca 5 Volt um 15 Ampère herum. Der Kolben sendet ein grün-gelbes Licht, herrührend vom Chlor, aus. Infolge der starken Kohlenstoffbildung bedeckt sich die Kolbenwand mit einer zusammenhängenden Kohlenschichte, auf welche der Strom nach etwa 10 Minuten Versuchsdauer überging und dadurch den Kolben zum Springen brachte. Neben unzersetzter Flüssigkeit, die in die Vorlage destillierte, konnte ich bei den Versuchen mit Chloroform als gasförmige Reaktionsprodukte Wasserstoff und Chlor und geringe Mengen von Chlorwasserstoff nachweisen, während beim Tetrachlorkohlenstoff nur Chlor auftrat Die in der Vorlage kondensierte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Bei dem entsprechenden Siedepunkt gingen reines Cloroform, bezw. reiner Tetrachlorkohlenstoff über. Im Fraktionskolben blieb bei beiden

[1] Ramsay, Joung; J. 1886 628.

[2] Annalen 33 333, 54 147.

[3] Z. f. Elektrochemie 1901 Bd. 7 904.

Flüssigkeiten ein fester Körper zurück, der kampherartig roch und aus Aether in schönen rhombischen Krystallen krystallisierte. Dreimal aus Aether umkrystallisiert, zeigte der Körper mit 186° den Schmelzpunkt des Perchloräthans. Dass dieser Körper wirklich vorliegt, bewies auch die Chlorbestimmung nach Carius:

Tabelle 42.

	Chlor bestimmt	Chlor berechnet
Substanzmenge 0,2466	0,2184	0,2215
Chlor in %	88,56	88,60

Aus nachstehender Tabelle ist der Grad der Zersetzlichkeit der betreffenden Flüssigkeiten bei einer gewissen Gasgeschwindigkeit unter Innehaltung einer bestimmten Elektrodenentfernung und der hieraus resultierenden Stromverhältnisse, sowie die Ausbeute an Perchloräthan ersichtlich.

A. Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff.

Tabelle 43.

15 Ampère; 4—5 Volt; 4—6 mm Elektrodenentfernung.

Versuchsnummer	1.	2.
Versuchsdauer	7 Min.	9¼ Min
C Cl_4menge vor dem Versuch	400 gr	400 gr
C Cl_4menge nach dem Versuch	378,96 gr	378,03 gr
Durchgeleitetes C Cl_4	21,04 gr	21,97 gr
C Cl_4 in der Vorlage	13,48 gr	13,62 gr
C Cl_4 zersetzt	7,56 gr	8,35 gr
In %	35,93	38,00
Perchloräthan	3,91 gr	4,35 gr

B. Versuche mit Chloroform.

Tabelle 44.

15 Ampère; 4—5 Volt; 4—6 mm Elektrodenentfernung.

Versuchsnummer	3.	4.
Versuchsdauer	6½ Min.	5½ Min.
Chloroformmenge vor dem Versuch	400 gr	400 gr
Chloroformmenge nach dem Versuch	377,7 gr	375,79 gr
Durchgeleit. Chloroform	22,3 gr	24,21 gr
Chloroform in der Vorlage	13,32 gr	16,19 gr
Chloroform zersetzt	8,98 gr	8,02 gr
In %	40,27	33,12
Perchloräthan	5,49 gr	4,87 gr

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zerfallen also, der hohen Temperatur der Hochspannungsflamme ausgesetzt, in ihre sie aufbauende Elemente und diese geben das beständige Produkt: Perchloräthan.

IV. Wasserdampf.

Die Spaltung des Wassers in seine Elemente wurde zuerst von Grove[1]) beobachtet, beim Eingiessen von geschmolzenem Platin in Wasser. Es stiegen hiebei Gasbläschen auf, die aus Knallgas bestanden. Man schrieb diese Zersetzung des Wassers einer katalytischen Wirkung des Platins zu. Erst durch Sainte-Claire-Deville wurden, wie früher schon erwähnt, die durch die Wärme hervorgerufenen Zersetzungserscheinungen aufgeklärt: Deville zeigte, dass die Dissociation des Wassers bei einer gewissen Temperatur (ca 1000°) beginnt und dann mit steigender Temperatur beständig zunimmt. Doch besitzen wir nach Le Chatelier über den Grad der Dissociation bei verschiedenen Temperaturen noch keinerlei einigermassen genaue Angaben.

[1]) Pogg. Annalen 76 477.

Leider gaben meine Versuche auch nur Werte für Dissociation bei strömendem Wasserdampf, da es mir bis jetzt noch nicht gelang, einen Apparat zu konstruieren, in welchem eine völlige Gleichgewichtseinstellung für Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff erzielt werden kann.[1])

Schliesst man, nachdem alle Luft im Apparat durch Wasserdampf verdrängt worden war, den Strom, so entweicht nach kurzer Zeit neben nichtzersetztem Wasser ein Gas, das als Knallgas erkannt wurde. Zwischen den intensiv glühenden Platinspitzen lässt sich keine Flamme konstatieren; nur das bläulich-weisse Lichtband des Ausgleiches der Elektricitäten ist zu beachten. Die quantitativen Versuche wurden so geleitet, dass zunächst der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt und der Strom erst dann geschlossen wurde, als das Wasser zu sieden begann. Die Eudiometerröhre zur Aufnahme des Knallgases war mit Kalilauge gefüllt, um die Kohlensäure zur Absorption zu bringen. Die auftretende Kohlenoxydmenge — durch Dissociation der Kohlensäure — ist so minimal, dass sie ausser Rechnung gelassen werden konnte. Nach Schluss des Versuches wurden der noch im Apparat befindliche Wasserdampf und das Sauerstoff-Wasserstoffgemisch mit Kohlensäure verdrängt und zur Messung gebracht. Von einer Reihe von Versuchen mögen in Tabelle 45 vier niedergelegt sein, die die besten Resultate lieferten.

Bei den beiden ersten Versuchen ist die Dissociation eine äusserst minimale; was sich damit erklären lässt, dass der Wasserdampf mit grosser Geschwindigkeit durch den Apparat geblasen wurde (rund 2 Liter pro Minute bei 0° C und 760 mm B). Bei Versuch 3 und 4 wurde das Wasser im Oelbad zum Sieden gebracht und dadurch eine langsamere Dampfentwicklung erzielt. Die Dissociation wird auf diese Weise in der Tat vergrössert, doch bleibt sie immerhin noch in bescheidenen Grenzen.

---

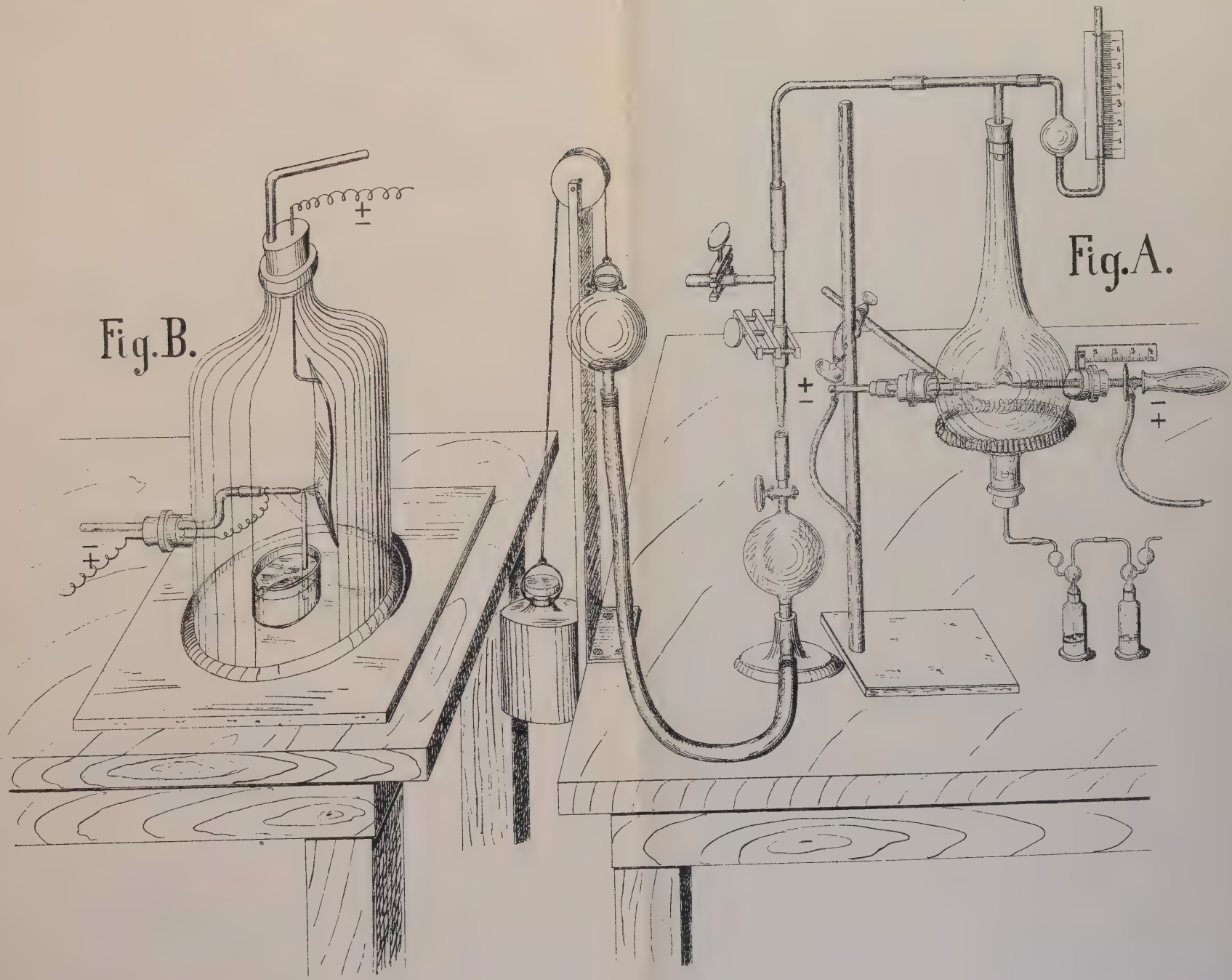
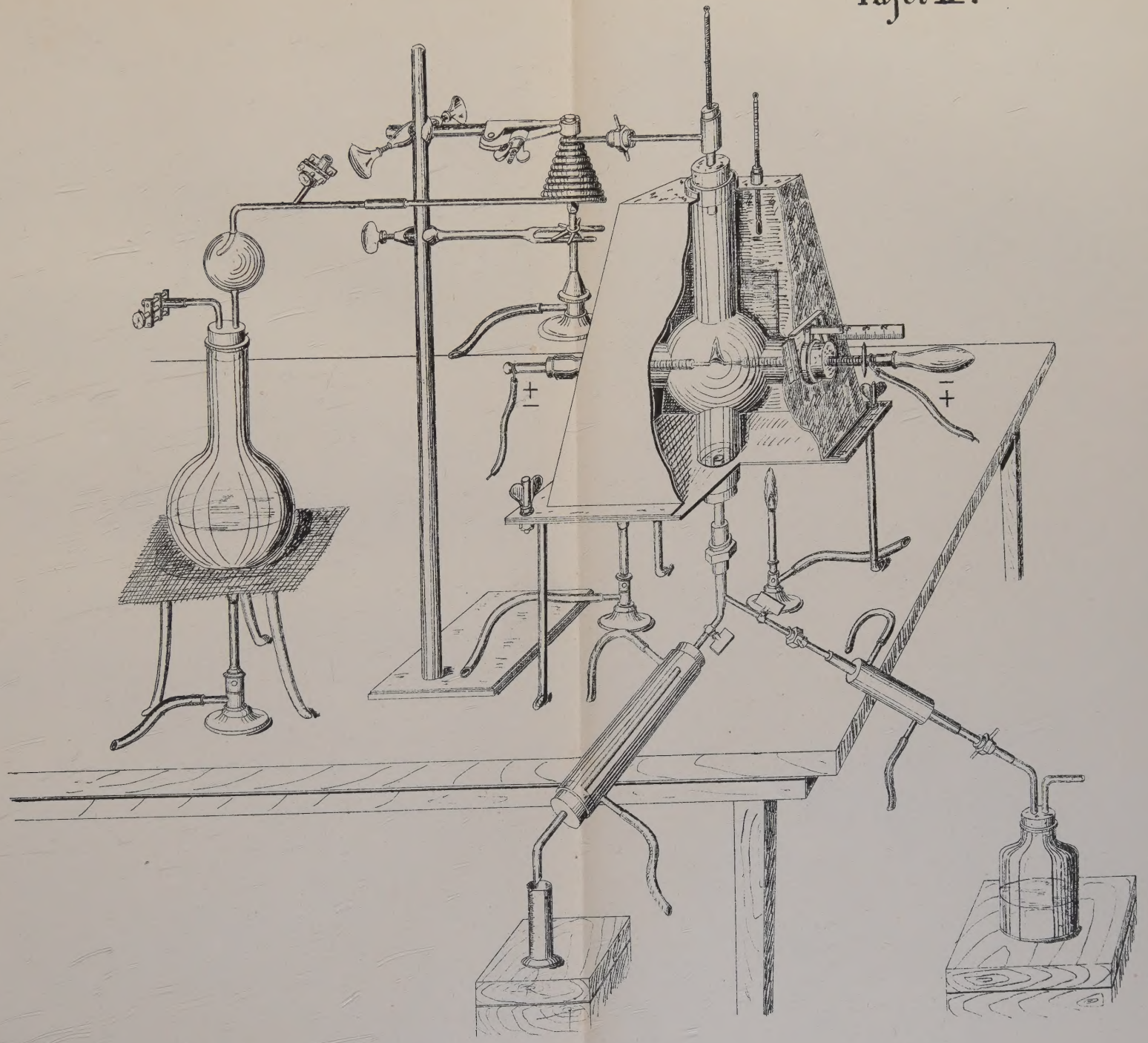
[1]) Anmerkung: Neuerdings haben D. L. Champmann und F. Austin Sidbury (Journ. of chem. Soc. 81 1301) ebenfalls Wasserdampf durch elektrische Funken in seine Bestandteile zerlegt, wobei sie besonders bemerken, dass hier keine Elektrolyse, sondern eine reine Wärmewirkung vorliegt.

Tabelle 45.

15 Ampère; 5 Volt; Elektrodenentfernung 6 mm; Versuchsd. 1 Stunde.

Versuchsnummer	1.	2.	3.	4.
Wassermenge vor dem Versuch	500 gr	500 gr	500 gr	500 gr
Wassermenge nach dem Versuch	395,11 gr	389,14 gr	419,96 gr	422,09 gr
Durchgeleit. Wassermenge	104,89 gr	110,86 gr	80,04 gr	77,91 gr
Wasser in der Vorlage	104,85 gr	110,84 gr	79,95 gr	77,80 gr
Wasser zersetzt	0,04 gr	0,02 gr	0,09 gr	0,11 gr
In %	0,038	0,018	0,112	0,141
Knallgasmenge auf 760 mm u. 0° reduciert	74,81 ccm	37,40 ccm	168,32ccm	205,72ccm

Tafel I.



Tafel II.